

DISEÑO DE FASES LÍQUIDAS MULTIFUNCIONALES PARA ACEROS DE BAJA ALEACIÓN SINTERIZADOS

ANDREA GALÁN SALAZAR

EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS PARA EL GRADO
DE DOCTOR EN

CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

DIRECTORES:

MÓNICA CAMPOS GÓMEZ

JOSÉ MANUEL TORRALBA CASTELLÓ

TUTORA:

MÓNICA CAMPOS GÓMEZ

MARZO 2019

Esta tesis se distribuye bajo licencia
“Creative Commons Reconocimiento – No Comercial – Sin Obra Derivada”



AGRADECIMIENTOS

Llegó el momento. Y quiero compartirlo con todas los protagonistas de esta historia, todos los que habéis hecho posible que alcance esta meta. Porque me habéis enriquecido intelectual y personalmente.

A mis directores de tesis, Mónica y José Manuel. Por brindarme la oportunidad de hacer esta tesis con vosotros, confiar en mí para sacar esta investigación adelante y exigirme porque sabéis que puedo dar mucho. Ha sido un placer trabajar a vuestro lado estos años, de los que me llevo vuestro cariño y os admiro por todo el conocimiento que sois capaces de abarcar. Gracias porque, incluso en la distancia en los últimos meses, habéis estado ahí para terminar de sacar mi tesis adelante.

A Höganäs, especialmente a Owe Mårs y Lisa Kjellén, por haberme guiado durante esta investigación, por todo el feedback constructivo que me habéis aportado, recibirme siempre con una sonrisa y tratarme como una más de vuestro equipo.

Al Departamento de Física de la Universidad Carlos III de Madrid, especialmente al Dr. Miguel Ángel Muñoz, por su asistencia en la preparación de material para poder llevar a cabo distintos ensayos incluidos en esta tesis.

Al instituto IMDEA Materiales por dejarme usar sus instalaciones y equipos en algunas ocasiones en que los he necesitado, en especial a Marta, por gestionar la logística para ir a trabajar allí, estar disponible en todo momento, nuestras largas charlas y, sobre todo, porque me ha encantado coincidir en esta etapa contigo.

A todos los miembros del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, por vuestra colaboración científica y humana. Gracias por acogerme entre vosotros todos estos años, siempre os recordaré con cariño. A los técnicos de laboratorio, Luis y Juan Carlos, porque debe ser que he tenido suerte y siempre acudíais enseguida cuando os necesitaba en el laboratorio. A Cristina, por enseñarme a usar el SEM pero, sobre todo, por las buenas conversaciones mientras hacíamos fotos de mis probetas. A Fran, compañero, consejero, padre, paño de lágrimas, motivo de mil sonrisas, gracias por el cariño diario y la grandísima estima que me tienes.

Al Grupo de Tecnología de Polvos. A las jefas, los postdocs, las gestoras y los doctorandos. Ha sido un placer formar parte de esta familia y sacar la tesis a vuestro lado. Por todos los buenos momentos entre hornos, pulidoras, despachos, pasillos, congresos, cenas de gala y miles de recuerdos acumulados todo este tiempo. Doctorandos sois muy grandes... me llevo una tesis con banda sonora.

A mis predecesoras, Raquel y Elena. Sé que la calidad de mi trabajo es fruto del inmenso conocimiento que me transmitisteis cuando era vuestra alumna. Gracias por introducirme en el mundo de la pulvi y haber estado siempre disponibles cuando lo he necesitado, a pesar de la distancia.

A Alicia, por nuestras grandes conversaciones sobre la vida entre hornos, todos los cafés que nos hemos tomado después y los que nos quedan. Por todo el ánimo e impulso que me has dado siempre, sobre todo en la última etapa, en la que ya ves la luz, pero parece que no llega el momento.

A Eric. Ya son años de amistad, risas, frustración, conversaciones sobre ODS y sinter-brazing, buenos consejos,... Siento que eres una de las personas más importantes de este proyecto, porque todo el feedback que me has dado sobre mi investigación me ha ayudado un montón a la hora de discutir resultados y recalculer ensayos, y porque siempre has sabido darme todo el cariño y apoyo para tirar adelante, aun cuando ha habido baches difíciles de superar. Me llevo un gran amigo.

A todos los residentes del 1.1.A11 derecha. Gracias por el buen ambiente de compañerismo y trabajo que siempre hemos mantenido en el despacho. Ha hecho mucho más llevadero y divertido el día a día. A Mariola y Susana, porque me valoráis enormemente, me habéis apoyado en mil historias, me habéis dado todo vuestro cariño y la mejor de vuestras sonrisas. Habéis sido clave.

A mis compis de café, tupper y quedadas: María, Andrea, Morena, Sara, Pedro y Guille. Hemos formado buen equipo, tanto para apoyarnos en nuestras investigaciones varias, como para encontrar amigos. A María y Pedro, porque ésto sólo ha sido el principio de una bonita y larga amistad.

A Javi, mi profesor y colega. Por los cafés, por los primeros comentarios y por hacer ciencia juntos con esos ensayos de la gota. Por el entusiasmo contagiable que le pones a la investigación, por los consejos, por valorarme.

A todos los que habéis sido mis alumnos durante mi paso por la Carlos III. Porque me lo he pasado en clase como una enana, lo he disfrutado la que más y me habéis hecho darme cuenta de mi pasión por la docencia. A mis pupilos de proyecto de fin de carrera, en especial a mi gran amiga Nuria, que me encanta que esté presente en todas las facetas de mi vida.

A Marina, por nuestras Whatsapp calls sobre el doctorado. Porque es genial poder compartir con una amiga las locuras de la investigación y que te entienda.

A Antonio, gracias por apretarme las tuercas en los últimos meses para cerrar capítulos y continuar hacia adelante. Y, sobre todo, por valorarme tantísimo y hacerme creer que siempre llegaré lejos.

A Miryam, por todos los km andados por Madrid comentando las historietas de la tesis y la vida universitaria, por alucinar con lo bien que he llevado el doctorado e impulsarme a terminar para poder cumplir los sueños que ahora tocan.

A Miguel Ángel, con todo mi cariño por formar parte de esta aventura.

A mis padres y mi hermana, por apoyarme desde el día que llegué a casa y dije que iba a aceptar el doctorado. Papá, sé que para ti es un orgullo tener una hija doctora como tú (aunque realmente tus dos hijas somos doctoras) y para mí eres un referente de fuerza de voluntad, que me ayuda a alcanzar mis metas. Mamá, tus abrazos y tus palabras aportan la dosis necesaria para tomar impulso y cumplir los sueños, sintiéndome acompañada en todo momento. Clau, siempre te pido que me desees suerte y dices que no la necesito, que lo haré bien.

A todos mis protagonistas, gracias por acompañarme en esta etapa.

*“Life is like riding a bicycle.
To keep your balance,
You must keep moving.”*

- Albert Einstein

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Resumen	1
Abstract	3
Capítulo 1. Introducción	5
Capítulo 2. Motivación y Objetivos	31
Capítulo 3. Materiales y Métodos	37
Capítulo 4. Diseño de Nuevas Aleaciones	59
Capítulo 5. Sinterización con Fase Líquida	95
Capítulo 6. Sinter-brazing	109
Capítulo 7. Conclusiones	127
Capítulo 8. Líneas Futuras	133
Anexo	137
Contenidos Publicados y Presentados	147

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 Sinterización con Fase Líquida	7
I. Aspectos Fundamentales	7
II. Solubilidad entre fases	10
1.2 Cinética en un Sistema Líquido-Sólido	11
I. Mojado	11
II. Distribución del líquido sobre el sólido	12
III. Infiltración del líquido en la red de poros	13
1.3 Procesos de Oxidación/Reducción durante la Sinterización	15
1.4 Incorporación de Fases Líquidas Transitorias en Aceros de Baja Aleación	18
I. Cu como fase líquida transitoria	18
II. Aleaciones Maestras formadoras de fase líquida	19
1.5 Soldadura de Aceros aplicando el método Sinter-Brazing...	21
I. Aspectos Fundamentales	21
II. Aleaciones de aporte para aceros sinterizados en N ₂ -H ₂	23
Referencias Bibliográficas	25
 CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	 31
2.1 Motivación	33
2.2 Objetivos	34
Referencias Bibliográficas	36
 CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	 37
3.1 Esquema del Procedimiento Experimental	39
3.2 Materiales	40
3.3 Nuevos Formadores de Fase Líquida: Diseño y Fabricación	41
I. Diseño de las nuevas aleaciones	41
II. Atomización	42
3.4 Técnicas de Caracterización	42

I. Difracción de Rayos X	42
II. Tamaño de partícula	43
III. Análisis Químico	43
IV. Densidad y Porosidad	44
V. Análisis térmico	44
VI. Mojado e Infiltración de la fase líquida	46
VII. Modificación de aceros sinterizados con formadores de fase líquida	50
VIII. Ensayos de soldadura por Sinter-Brazing	51
IX. Microscopía	53
X. Propiedades Mecánicas	54
Referencias Bibliográficas	56
 CAPÍTULO 4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES	59
4.1 Diseño de Nuevas Aleaciones Formadoras de Fase Líquida para Aceros de Baja Aleación Sinterizados	62
I. Estudio termodinámico del sistema Cu-Fe	63
II. Criterios de selección de nuevas fases líquidas	67
4.2 Caracterización de Polvos Atomizados	69
4.3 Interacción del Sistema Líquido-Sólido	70
I. Estudio Cinético del Sistema Líquido-Sólido	70
II. Estudios de Mojado	72
III. Estudios de Infiltración	80
4.4 Estabilidad Dimensional	82
4.5 Selección de Composiciones por Aplicación: Sinterización con Fase Líquida vs. Sinter-Brazing	87
4.6 Conclusiones Parciales	90
Referencias Bibliográficas	92
 CAPÍTULO 5. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA	95
5.1 Desarrollo de la Microestructura	97
5.2 Propiedades Mecánicas	101

5.3 Conclusiones Parciales	106
Referencias Bibliográficas	108
 CAPÍTULO 6. SINTER-BRAZING	 109
6.1 Análisis Microscópico de la Unión	112
I. Ensayos de sinter-brazing entre aceros pulvimetalúrgicos.	112
II. Ensayos de sinter-brazing con sustratos disimilares	118
6.2 Propiedades Mecánicas de la Unión	119
I. Microdureza	119
II. Ensayos de Cizalla por tracción	120
6.3. Conclusiones Parciales	123
Referencias Bibliográficas	124
 CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	 127
 CAPÍTULO 8. LÍNEAS FUTURAS	 133
 ANEXO	 137
 CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS	 147

RESUMEN

En las últimas décadas, el sector automovilístico ha impulsado el desarrollo de los aceros pulvimetalúrgicos frente a aceros convencionales, ya que esta técnica permite obtener componentes con geometrías complejas, en grandes series de producción y a bajo coste. Además, está considerada una tecnología limpia, ya que se utiliza prácticamente toda la materia prima de partida y el consumo energético por pieza producida es muy bajo.

Ante la demanda de geometrías cada vez más complicadas y de mejores prestaciones, numerosas investigaciones estudian nuevos sistemas de aleación para mejorar las propiedades del material final, distintas formas de incorporación de los aleantes como, por ejemplo, aleaciones maestras que formen una fase líquida durante la sinterización, o desarrollo de nuevas aleaciones de aporte que permitan unir componentes de acero durante su sinterización (*sinter-brazing*).

El contexto de esta tesis es el de los aceros de baja aleación sinterizados, típicos para la fabricación de grandes series de piezas estructurales, que normalmente se fabrican en hornos de cinta en atmósfera de base nitrógeno y a temperaturas inferiores a 1120 °C. Dentro de este campo, es investigación plantea la posibilidad de desarrollar nuevos sistemas de aleación que formen una fase líquida durante la sinterización de piezas de acero y que tengan una doble aplicación. Por un lado, que se puedan emplear como aleaciones maestras, que permiten mejorar la homogeneidad de la microestructura del acero y, consecuentemente, las propiedades finales y, por otro lado, que se utilicen como aleación de aporte para unir sustratos de acero por *sinter-brazing*, cuando ésta funde y se esparce por la cavidad de unión existente entre los sustratos que se sinterizan y se desean unir.

Ante esta idea, la investigación se centra en el diseño, desarrollo e implementación de nuevos sistemas de aleación con doble aplicación en el campo de los aceros pulvimetalúrgicos. Para ello, se han diseñado y seleccionado distintas composiciones basadas en el sistema Cu-Fe-Ni-Si-Mn, a partir de cálculos termodinámicos y cinéticos, que presenten una temperatura de líquidus inferior a la de sinterización de aceros, un rango de solidificación estrecho para controlar el líquido formado y que sean compatibles con atmósferas de uso industrial en aceros (N₂-10H₂). Después, se ha analizado el comportamiento de la fase líquida, analizando las capacidades de mojado e infiltración, así como la estabilidad dimensional, lo cual ha permitido discernir entre composiciones para ser empleadas como aleaciones maestras, como aleaciones de aporte o para ambas aplicaciones. Finalmente, se ha evaluado la sinterabilidad de aceros que contienen las aleaciones maestras diseñadas, mediante análisis microestructural y cálculo de propiedades mecánicas, así como la capacidad de las

RESUMEN

aleaciones de aporte propuestas para realizar uniones por *sinter-brazing* de distintos sustratos base hierro, a partir de inspección por microscopía y análisis de la integridad de las uniones producidas.

ABSTRACT

In the last decades, the development of sintered steels has been boosted thanks to the automobile industry, since powder metallurgy allows to obtain intricate components, at large batch sizes and at low cost. Besides, this manufacturing technique is considered a green technology, because the energy consumption per produced part is quite low and the scrap generation is barely negligible.

Since the industry demands more complex shapes and components with better performance, numerous researchers work on the development of novel alloying systems that enhance the final material, different methods to incorporate alloying elements in steels such as master alloys that promote a liquid phase during sintering, or design of filler materials which successfully join steel substrates during the sintering process (sinter-brazing).

This research is framed within sintered low alloy steels, which are typically used for manufacturing large batches of structural components for the automotive industry. These are usually produced in belt furnaces under a nitrogen-based atmosphere and 1120 °C. Under this circumstance, the present research brings the possibility of designing new liquid phase promoters with double application. On the one hand, to use the new compositions as master alloys, which improves the homogeneity of the steel microstructure and, therefore, the mechanical behavior. On the other hand, to be used as filler material for sinter-brazing steel components, when the alloy melts and spread over the joint gap, while the substrates are being sintered.

In this sense, the current work is focused on the design and development of new alloying systems with multiple applications in the sintered steels field. In first place, new Cu-Fe-Ni-Si-Mn compositions has been chosen thanks to thermodynamics and kinetics calculations, meeting the following criteria: liquidus temperature lower than the steel sintering one, narrow solidification range to control the liquid and compatibility with industrial sintering atmospheres (N_2 -10H₂). Then, the features of the liquid phase have been analyzed, in terms of wetting, infiltration and dimensional stability, which has made possible to select compositions as master alloys, as brazing alloys or for both applications. Finally, sinterability studies of steels with master alloy additions have been carried out through microstructure examination and mechanical properties testing, while the brazeability of the proposed alloys has been evaluated through microscopy inspection and mechanical performance of Fe-based substrates assemblies obtained through the sinter-brazing technique.

1

Introducción

1.1 Sinterización con Fase Líquida	7
I. Aspectos Fundamentales	7
II. Solubilidad entre fases	10
1.2 Cinética en un Sistema Líquido-Sólido	11
I. Mojado	11
II. Distribución del líquido sobre el sólido	12
III. Infiltración del líquido en la red de poros	13
1.3 Procesos de Oxidación/Reducción durante la Sinterización.....	15
1.4 Incorporación de Fases Líquidas Transitorias en Aceros de Baja Aleación	18
I. Cu como fase líquida transitoria	18
II. Aleaciones Maestras formadoras de fase líquida	19
1.5 Soldadura de Aceros aplicando el método Sinter-Brazing	21
I. Aspectos Fundamentales	21
II. Aleaciones de aporte para aceros sinterizados en N_2-H_2	23
Referencias Bibliográficas	25

1.1 SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA

1. Aspectos Fundamentales

La sinterización con fase líquida es un proceso que implica la coexistencia de una fase líquida con las partículas sólidas del material que se está sinterizando, durante un intervalo determinado de tiempo del ciclo de sinterización. Es una técnica ampliamente usada en la industria, ya que, bien diseñada, puede mejorar la densidad del sinterizado y, por tanto, permite la obtención de componentes con altas prestaciones.

La formación de la fase líquida puede tener lugar al introducir un componente que presenta una temperatura de fusión inferior a la de sinterización, o bien porque se produce una reacción eutéctica entre dos elementos que se encuentren en la mezcla de polvos. La solubilidad existente entre líquido y sólido gobierna todo el proceso, pudiendo formarse una fase líquida permanente (cuando existe líquido de forma permanente mientras el proceso se encuentra a la máxima temperatura) o transitoria, que varía su composición a lo largo de la sinterización y se consume por solución sólida en las partículas del sólido [1-3].

La presencia de líquido activa los mecanismos de sinterización, debido a que el transporte de masa se produce más rápido en el seno del líquido que en estado sólido. Además, la fase líquida disminuye la fricción existente entre las partículas sólidas y promueve su reorganización, lo que implica mayor densificación y reducción de la porosidad. Otra de las ventajas de esta técnica es la rápida distribución de elementos de aleación y homogenización de la microestructura final del material [4-8]. El nivel en el que se alcanzan estas mejoras con respecto a la sinterización convencional depende de factores como la reactividad entre fases, la capacidad de mojado del líquido, el volumen de líquido formado y los gradientes de composición [1], teniendo siempre en cuenta que la presencia de un líquido lleva asociada retos como el control dimensional del compacto y la formación de porosidad secundaria [9].

Atendiendo a la solubilidad entre fases y la mojabilidad del sistema, la fase líquida tendrá carácter permanente o transitorio. Cuando se dan condiciones de solubilidad unipolar [10-12], es decir, el sólido tiene una alta solubilidad en el líquido pero el líquido apenas tiene capacidad para disolverse en el sólido, entonces se forma un líquido permanente, el cual existe todo el tiempo de permanencia a la temperatura de sinterización. Algunos ejemplos de sistemas que presentan estas características son WC-Co, W-Ni, W-Fe-Ni, TiC-Ni o Cu-Sn [1, 13, 14]. Cuando se forma un líquido con carácter permanente, éste moja al sólido y se distribuye por toda su superficie, infiltrando entre partículas y creando una estructura de partículas sólidas perfectamente recubiertas de líquido. La

1. INTRODUCCIÓN

Figura 1. 1 muestra las etapas de la sinterización en presencia de una fase líquida permanente [1, 2, 13, 15-17], las cuales se definen a continuación:

I. Reordenamiento: Al encontrarse las partículas sólidas embebidas en un líquido, resulta fácil su movilidad con el fin de organizarse en posiciones en las que se elimine la porosidad y aumente el grado de densificación. Durante esta etapa, se produce la mayor densificación del compacto a causa de las fuerzas de capilaridad cohesivas que atraen a las partículas entre sí, en presencia de un líquido con buena mojabilidad.

En primer lugar, el líquido se esparce y penetra entre las partículas sólidas, siendo la distancia de penetración directamente proporcional al radio de los capilares, el ángulo de contacto y la energía superficial, e inversamente proporcional a la viscosidad del líquido [18]. Después, se produce el primer reordenamiento de las partículas de polvo y el grado de densificación alcanzado será inversamente al tamaño del polvo [19]. Finalmente, el líquido tiende a penetrar por borde de grano con el objetivo de reducir la energía superficial del sistema. De acuerdo con la Figura 1. 2, las tensiones interfaciales sólido-líquido (γ_{SL}) forman el llamado ángulo diedro (ϕ). Si existe una relación de tensiones superficiales $\gamma_{SS}/\gamma_{SL} > 1,8$, el ángulo diedro toma valores cercanos a 0° , favoreciendo la penetración del líquido por borde de grano y dando lugar a una red interconectada de líquido, que promueven la extensión del líquido y densificación del compacto [1, 20].

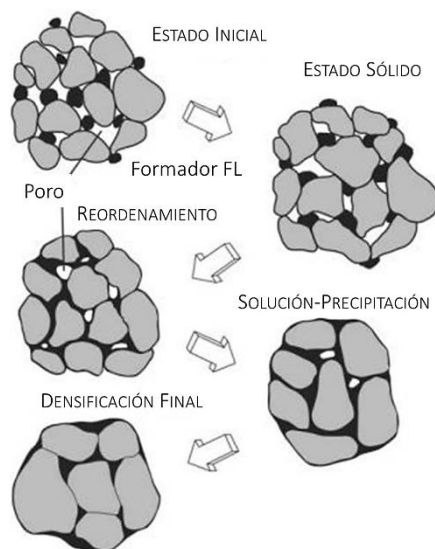


Figura 1. 1. Etapas del proceso de sinterización en presencia de una fase líquida permanente (FL). Adaptado de [1].

II. Solución-Precipitación: Se producen mecanismos de transferencia de masa (disolución, difusión y precipitación) que modifican la morfología y el tamaño de las partículas. El líquido disuelve las partículas más pequeñas, generando un gradiente de composición en el líquido y, por lo tanto, una transferencia de masa de las partículas pequeñas a las grandes, donde se produce la precipitación. Como resultado, las partículas grandes se agrandan aún más y se redondean. Se favorece el empaquetamiento de las partículas y la reducción de la porosidad.

III. Densificación: La difusión continúa en estado sólido, mediante crecimiento de grano y eliminación de la porosidad, dando lugar a una microestructura que tiende a la configuración de mínima energía.

1. INTRODUCCIÓN

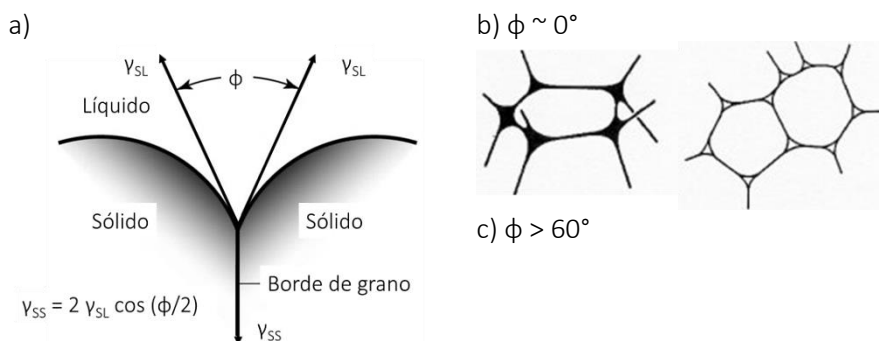
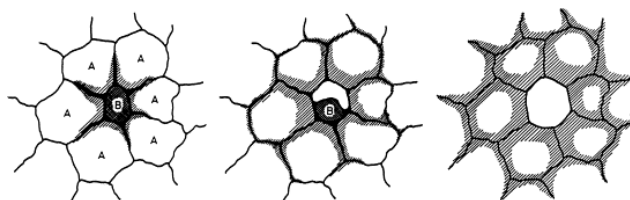


Figura 1. 2. a) Sistema líquido-sólido: ángulo diedro (ϕ) y su relación con las tensiones interfaciales sólido-líquido (γ_{SL}) y sólido-sólido (γ_{SS}) (adaptado de [21], b) distribución del líquido si $\phi \sim 0^\circ$ [20] y c) si $\phi > 60^\circ$ [20].

En sistemas en los que el líquido presenta solubilidad en el sólido, como por ejemplo Fe-Cu [8, 22], la fase líquida se consume progresivamente por solución sólida (fase líquida transitoria). Consecuentemente, la activación de los mecanismos de sinterización sólo tiene lugar mientras persista la fase líquida y la homogenización ocurre en estado sólido. Las principales ventajas de este tipo de fases líquidas son la rápida aleación de las partículas sólidas y el alto grado de homogenización de la microestructura alcanzado, propiedades que se hallan íntimamente ligadas a la capacidad de mojado.

En la Figura 1. 3 se muestra la evolución del líquido transitorio (B), el cual funde a una temperatura inferior a la del ciclo de sinterización y se distribuye capilarmente por los poros y puede penetrar por el borde de grano, promoviendo la difusión intergranular. Finalmente, se produce difusión de los átomos de B hacia los granos sólidos de A, hasta que desaparece completamente el líquido.



Como puede verse en la Figura 1. 3, la sinterización con fase líquida transitoria da lugar a poros secundarios donde se encontraba inicialmente la partícula formadora de fase líquida [23-27]. Esta porosidad es muy difícil de eliminar completamente, debido al carácter transitorio del líquido, pudiendo afectar negativamente a las propiedades mecánicas del material. Con el objetivo de minimizar el tamaño de los poros

1. INTRODUCCIÓN

secundarios, es recomendable añadir el polvo de formador de líquido con el tamaño más fino posible [4].

II. Solubilidad entre fases

La solubilidad entre fases líquida y sólida es un aspecto crucial en el ciclo de sinterización, ya que determina el grado de reordenamiento de las partículas, la densificación del material, el volumen de líquido formado y el tiempo que tarda en consumirse, así como los procesos de difusión, solución y precipitación que controlan la cinética de sinterización.

German [1] definió el ratio de solubilidad (S_R) del sistema líquido-sólido a una determinada temperatura como el cociente entre la solubilidad del sólido en el líquido ($S_{S \rightarrow L}$) y la solubilidad del líquido en el sólido ($S_{L \rightarrow S}$). El valor que toma el ratio de solubilidad determina el grado de densificación que alcanza el material durante la sinterización. La Figura 1. 4 recoge un esquema con los posibles escenarios de densificación que pueden

ocurrir, en función de la relación de solubilidades. Cuando se dan condiciones de solubilidad unipolar ($S_R \gg 1$) propias de un líquido permanente, es decir, el sólido es muy soluble en el líquido, pero el líquido apenas presenta solubilidad en el sólido, entonces se favorece la densificación del material. Sin embargo, cuando la fase líquida presenta solubilidad en el sólido, se forma un líquido transitorio que promueve el hinchamiento del compacto. En la Tabla 1. 1 se recogen distintos ejemplos de sistemas base Fe con fase líquida, junto con el ratio de solubilidad y el comportamiento dimensional de cada uno de ellos, para la temperatura de sinterización.

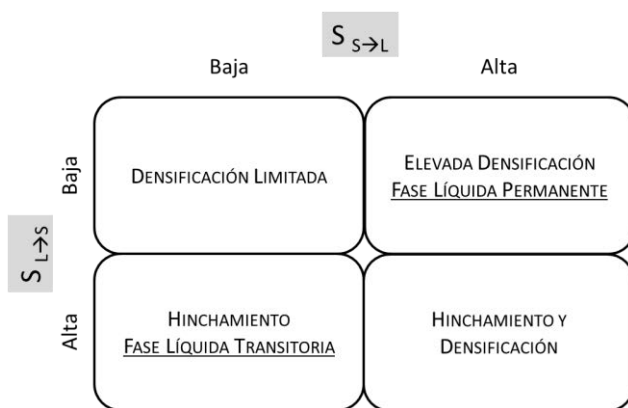


Figura 1. 4. Efecto de la solubilidad en la densificación del material y carácter permanente o transitorio del líquido. $S_{S \rightarrow L}$: solubilidad del sólido en el líquido y $S_{L \rightarrow S}$: solubilidad del líquido en el sólido. Adaptado de [1].

1. INTRODUCCIÓN

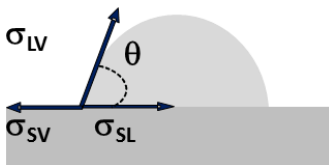
Tabla 1. 1. Sistemas ferrosos: ratio de solubilidad y comportamiento dimensional [9, 28].

SISTEMA	TEMPERATURA (°C)	RATIO SOLUBILIDAD	COMPORTAMIENTO DIMENSIONAL
Fe-Al	1120	0,02	Hinchamiento
Fe-B		7	Densificación
Fe-Cu		0,07	Hinchamiento
Fe-Sn		0,01	Hinchamiento
Fe-Ti		3	Densificación
Fe-(Cu-Ni-Si)	1250	1,5	Hinchamiento
Fe-(Cu-Ni-Si)		35	Densificación

1.2 CINÉTICA EN UN SISTEMA LÍQUIDO-SÓLIDO

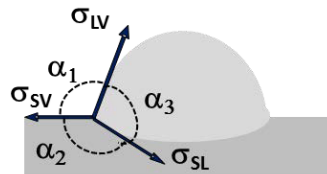
I. Mojado

La mojabilidad es la capacidad de un líquido para extenderse sobre una superficie sólida y se define a través del ángulo de contacto (θ). El valor del ángulo de contacto y, por tanto, la mojabilidad están determinados por el equilibrio existente entre las tres energías superficiales en un sistema sólido-líquido-vapor [29-32], a través de la ecuación de Young [33] (Ecuación 1). En la Figura 1. 5 se halla un esquema del conjunto gota-sustrato, donde se representan las tensiones superficiales y el ángulo de contacto. A medida que disminuye la energía superficial, menor es el ángulo de contacto y mayor la superficie de contacto entre líquido y sólido. Se considera que la fase líquida tiene una buena mojabilidad cuando el ángulo de contacto es inferior a 90° [1, 34].



$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV} \cdot \cos\theta \quad \text{Ecuación 1}$$

Figura 1. 5. Equilibrio de energías superficiales en un sistema no disolutivo. Ecuación de Young.



$$\frac{\sigma_{SL}}{\cos\alpha_1} = \frac{\sigma_{LV}}{\cos\alpha_2} = \frac{\sigma_{VS}}{\cos\alpha_3} \quad \text{Ecuación 2}$$

Figura 1. 6. Equilibrio de energías superficiales en un sistema disolutivo. Ecuación de Smith.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando la fase líquida es disolutiva, la intercara líquido-sólido se modifica como se representa en la Figura 1. 6, aumentando la superficie de contacto entre líquido y sólido y variando la composición en las proximidades, por lo que el ángulo de contacto varía durante la sinterización [32]. En este caso, la distribución de tensiones superficiales sigue la ecuación de Smith [33] (Ecuación 2).

Como demuestran numerosos estudios presentes en la literatura [4, 22, 35-38] la mojabilidad de un cierto par líquido-sólido no sólo está determinada por la distribución de tensiones superficiales, sino que debe considerarse un sistema de mojado formado por el *líquido*, el *sólido*, las *condiciones ambientales* y el estado de la *intercara* [22]. Normalmente, en sistemas metálicos existe una capa de óxido superficial recubriendo el sustrato y el formador de gota que modifica los procesos de difusión, mojado y esparcimiento del líquido [33]. Por lo tanto, en primer lugar, se debe crear un escenario favorable en el que se hayan reducido los óxidos superficiales, para que el líquido formado pueda distribuirse sobre el sólido. La mojabilidad no depende exclusivamente del par líquido-sólido y las interacciones entre fases, sino que está influenciada por una gran variedad de factores [22, 39], que participan con el mismo grado de importancia: las condiciones ambientales (temperatura, presión parcial de oxígeno, potencial reductor y composición de la atmósfera de sinterización), reacciones entre fases (ratio de solubilidad), composición de las fases y condiciones de la superficie sólida (rugosidad y porosidad).

Los estudios de mojabilidad resultan de gran importancia en el campo de la soldadura [40-45] y la sinterización de aceros con fase líquida [9, 22, 36, 38, 46], ya que el comportamiento del líquido determina en gran medida el éxito de estas tecnologías.

II. Distribución del líquido sobre el sólido

La evolución del líquido sobre la superficie sólida y, por tanto, la mojabilidad, están determinadas por los fenómenos que se producen en la intercara [36, 47-50], tales como difusión, disolución y precipitación. Al realizar análisis de la capacidad de mojado de sistemas metálicos es posible obtener información sobre la cinética de esparcimiento del líquido, la cual resulta muy valiosa para entender el comportamiento de la fase líquida durante la sinterización [33].

En un sistema líquido-sólido, si no se producen interacción química en la intercara, el sistema es inerte y se caracteriza por formar una intercara plana. En este caso, la capacidad de mojado depende directamente de la solubilidad que exista entre fases en el rango de temperaturas estudiado. Por el contrario, si líquido y sólido reaccionan y precipitan intermetálicos en la intercara, se denomina sistema reactivo, y la cinética de mojado está limitada por el proceso más lento de los dos que tienen lugar simultáneamente: transporte por difusión hacia la intercara de los elementos que

1. INTRODUCCIÓN

reaccionan y la cinética de reacción en sí misma [51-54]. Además, si el sistema es disolutivo, se forma un cráter en la intercara cuando el líquido avanza hacia el sustrato sólido, puesto que presenta solubilidad en el sólido, aumentando la superficie de contacto entre ambas fases. La transformación de la morfología de la intercara y la formación de nuevas fases puede resultar beneficiosa para el sistema, al modificar y mejorar las condiciones de mojado y esparcimiento del líquido [36, 50, 52].

En un sistema no disolutivo el proceso de avance de la gota hasta la situación de equilibrio se produce rápidamente, en cuestión de algunos milisegundos desde que el formador de gota se transforma en líquido [45, 55, 56], mientras que en un sistema disolutivo el esparcimiento de la gota puede tardar desde varios segundos hasta minutos [47-49, 54, 57-59]. En la Figura 1. 7 se muestran las etapas de un proceso de mojado disolutivo. En los primeros milisegundos no existen aún procesos disolutivos, por lo que la intercara es plana y pueden incluso coexistir fases no reactivas [52, 60]. Después, el líquido comienza a disolver el sólido, hasta que se satura en la composición del sustrato sólido. Al existir un gradiente de tensión superficial en la intercara relacionado con la temperatura y la composición del líquido, se produce el movimiento del líquido desde la gota hacia el punto triple, favoreciendo la disolución y formación del cráter en el sustrato. Dicho movimiento del líquido se produce cuando se combinan la fuerza de gravedad y el gradiente de tensiones superficiales entre la parte superior e inferior de la gota. Este fenómeno dinámico se conoce como flujo convectivo de Marangoni y es el responsable del avance del cráter [47, 48].



Figura 1. 7. Etapas de un sistema con mojado disolutivo.

III. Infiltración del líquido en la red de poros

En presencia de un sólido poroso, una fase líquida con buena mojabilidad tiende a infiltrar por la red de poros del sólido debido a las fuerzas de capilaridad [61, 62], rellenando especialmente aquellos canales de poros más finos donde las fuerzas de capilaridad son mayores. Consecuentemente, cuando se forma una fase líquida secundaria durante la sinterización, el líquido formado tiende a esparcirse por los poros adyacentes de menor tamaño, dejando en su lugar poros secundarios de gran tamaño. Por ello, los formadores de fase líquida deben incluirse con el menor tamaño de partícula

1. INTRODUCCIÓN

posible [1, 9], con el objetivo de disminuir el tamaño de los poros secundarios que quedan en su lugar y que no comprometan en exceso las propiedades mecánicas del material final.

La capacidad y velocidad del líquido para penetrar por la red de poros, viene gobernada por la capilaridad, más allá de que participen otros fenómenos físico-químicos, como más adelante se tratan. La capilaridad se define como el fenómeno por el cual un líquido newtoniano tiende a fluir por un conducto sin ayuda de una fuerza externa, siguiendo la ley de Poiseuille, de la cual se deriva la ecuación de Washburn (Ecuación 3) [63], que predice la máxima distancia (h) que alcanza el líquido en el capilar, es decir en los canales de poros de un sólido. Como se observa en la expresión de la altura que penetra el líquido, ésta depende del radio del poro (r), el ángulo de contacto (θ), la energía superficial líquido-vapor (σ_{LV}), la viscosidad del líquido (η) y el tiempo que persiste la fase líquida (t). En la Figura 1. 8 se representa la infiltración de un líquido a través de capilares de distinto tamaño y los parámetros de los que depende la altura máxima alcanzada por el líquido, cuando la gravedad es despreciable frente a las fuerzas de capilaridad.

En un sistema poroso ideal, donde los poros son cilíndricos y están aislados, la distancia de infiltración corresponde exactamente con la altura máxima que se puede alcanzar por capilaridad. Sin embargo, en sistemas reales, donde el sólido presenta porosidad interconectada y los poros no son cilíndricos, las fuerzas de capilaridad varían localmente y, por tanto, la distancia de penetración. Además, si existe interacción entre líquido y sólido, el proceso de avance del líquido a través de los poros está limitado por este fenómeno, disminuyendo la velocidad de infiltración [61, 64].

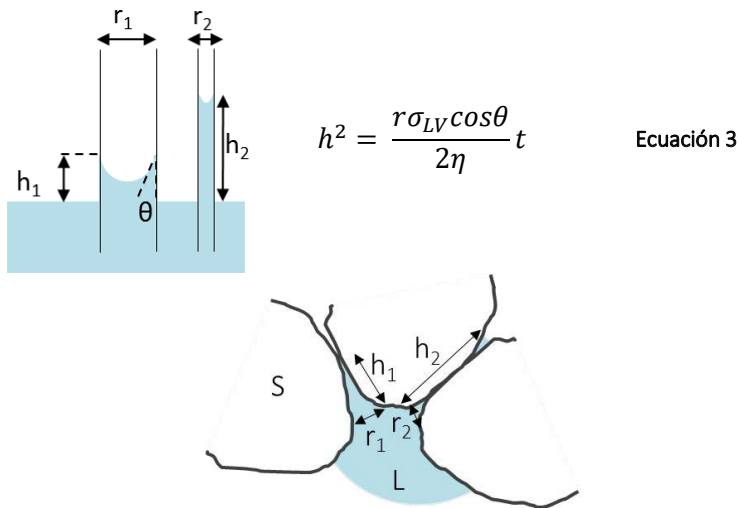


Figura 1. 8. Esquema de la infiltración del líquido en un capilar (arriba, adaptado de [65]) y su relación con el esparcimiento de un líquido entre los poros de un sólido (abajo).

1. INTRODUCCIÓN

La infiltración de un líquido en la red de poros de un sólido por efecto de capilaridad es un fenómeno que debe ser especialmente considerado cuando se diseñan fases líquidas. Según la finalidad que se persiga, se necesitará que el líquido alcance cierta distancia de infiltración. En el caso de procesos de sinterización en fase líquida, se requiere un líquido capaz de penetrar largas distancias entre partículas, con el objetivo de alcanzar un alto grado de homogeneidad en la microestructura del material. Sin embargo, en aplicaciones como la soldadura de componentes sinterizados, se desea una fase líquida que no infiltre excesivamente en la porosidad, de tal forma que haya suficiente cantidad de líquido para formar la unión. En cualquiera de los dos casos, la capacidad de infiltración del líquido se encuentra estrechamente ligada a la mojabilidad y al carácter disolutivo de la fase líquida, tal como se recoge esquemáticamente en la Tabla 1. 2.

Tabla 1. 2. Capacidad de infiltración de la fase líquida y su relación con otras propiedades del líquido.

INFILTRACIÓN	MOJABILIDAD	CARÁCTER DISOLUTIVO	EJEMPLO DE APLICACIÓN	OBJETIVO
Excelente	Excelente	No disolutivo	Sinterización con Fase Líquida	Homogeneidad microestructural
Controlada	Excelente	Disolutivo	Soldadura de componentes sinterizados	Control de la infiltración

1.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN DURANTE LA SINTERIZACIÓN

La superficie de los polvos metálicos de partida empleados en la sinterización se encuentra recubierta de una fina capa de óxido que hace que cobren gran importancia los procesos de reducción y oxidación que suceden durante la sinterización. En el caso de aceros de baja aleación (ver Figura 1. 9), las partículas de hierro se encuentran recubiertas de una fina película de óxido de hierro, con un espesor entre 3 y 10 nm dependiendo de la naturaleza y proceso de atomización del polvo de hierro [66-68]. Además, si el acero contiene elementos de aleación con elevada afinidad por el oxígeno (Si, Cr, Mn), la superficie de las partículas de hierro también presenta partículas de óxidos aislados de mayor tamaño, los cuales se corresponden con óxidos de alta estabilidad [66-73].

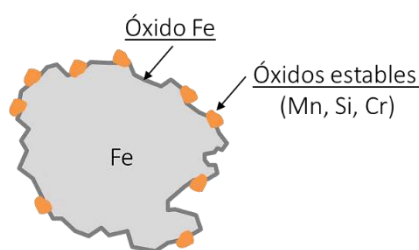


Figura 1. 9. Óxidos presentes en la superficie del polvo base Fe. Adaptado de [46].

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de óxidos inhibe el inicio de la sinterización y retrasa la formación de los cuellos de sinterización entre partículas, ya que se impiden los mecanismos de difusión. Además, en un proceso de sinterización con fase líquida, los óxidos impiden que el líquido formado moje y se distribuya en el sólido. Ante este escenario, la presencia de agentes reductores es un punto clave durante el ciclo de sinterización, ya que serán los encargados de reducir los óxidos presentes en el polvo.

Los agentes reductores pueden estar presentes entre los elementos de aleación (C [73-75]) y/o en la atmósfera de sinterización (H_2 [73-76]), y son los encargados de reducir los distintos tipos de óxidos en un rango de temperaturas determinado (ver Tabla 1. 3).

Tabla 1. 3. Agentes reductores durante el ciclo de sinterización [73-76].
D: reacción carbotérmica directa, I: reacción carbotérmica indirecta.

AGENTE REDUCTOR	REACCIÓN DE REDUCCIÓN	T (°C)	ESPECIE REDUCIDA
H_2	$MeO + H_2 \leftrightarrow Me + H_2O$	400	Óxido superficial de Fe
C	(D) $C + MeO \leftrightarrow Me + CO$	700	Óxido superficial de Fe
CO	(I) $CO + MeO \leftrightarrow Me + CO_2$	1000	Óxidos internos, oxígeno

Cuando se sinteriza en una atmósfera inerte (Ar, N_2 , vacío), el único agente reductor disponible es el carbono añadido como grafito a la mezcla de polvos del acero. Alcanzada la temperatura de 700 °C, el carbono comienza a reducir la capa superficial de óxido de Fe y, a partir de 1000 °C, es también capaz de reducir los óxidos internos. La reducción de óxidos en presencia de carbono se produce de acuerdo con las reacciones carbotérmica directa e indirecta. La reacción carbotérmica directa implica la reducción de óxidos de Fe en los puntos donde existe contacto directo con las partículas de grafito, generando CO durante la reacción. Sin embargo, este mecanismo está bastante limitado porque existen pocos puntos de contacto entre hierro y carbono. Una vez se ha generado CO, tiene lugar la reacción carbotérmica indirecta, la cual es mucho más probable e intensa, porque se produce en estado gaseoso [75].

Cuando se sinteriza en una atmósfera reductora que contiene H_2 , éste actúa como agente reductor a una temperatura aproximada de 400 °C reduciendo los óxidos superficiales de hierro. En este caso, el potencial reductor del carbono no entra en juego hasta los 1000 °C para reducir los óxidos internos, ya que los óxidos superficiales han sido reducidos previamente a alcanzar 700 °C. A altas temperaturas el carbono es el agente reductor más efectivo [75].

Debido a la diferencia de estabilidad térmica de los distintos óxidos presentes en el polvo inicial, los procesos de reducción y oxidación suceden simultáneamente, ya que las

1. INTRODUCCIÓN

condiciones de presión parcial y temperatura favorables para reducir un óxido pueden beneficiar la oxidación de elementos con alta avidez por el oxígeno. La sinterización en hidrógeno reduce la posibilidad de formar óxidos estables, al ocurrir los procesos de reducción a bajas temperaturas a las cuales la cinética de oxidación está menos activada [46, 77].

El diagrama de Ellingham-Richardson (ver Figura 1. 10) muestra las condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno (pO_2) necesarias para que se produzcan las reacciones entre los óxidos y agentes reductores presentes, justificando el rango de temperaturas al que actúa cada agente reductor. A menor energía libre de Gibbs, la reacción es más susceptible de ocurrir, por lo que tiene lugar la reducción con H_2 y, a medida que aumenta la temperatura, las reacciones carbotérmicas presentan menor energía libre (reducción con C). Además, se pueden obtener las ratios CO/CO_2 y H_2/H_2O necesarios para que se produzca la reducción de un óxido en presencia de C y de H_2 , respectivamente. Finalmente, el punto A del diagrama representa el equilibrio de Boudouard para el carbono, el cual indica las temperaturas a las que el C se oxidará a CO o a CO_2 , según la energía libre de Gibbs.

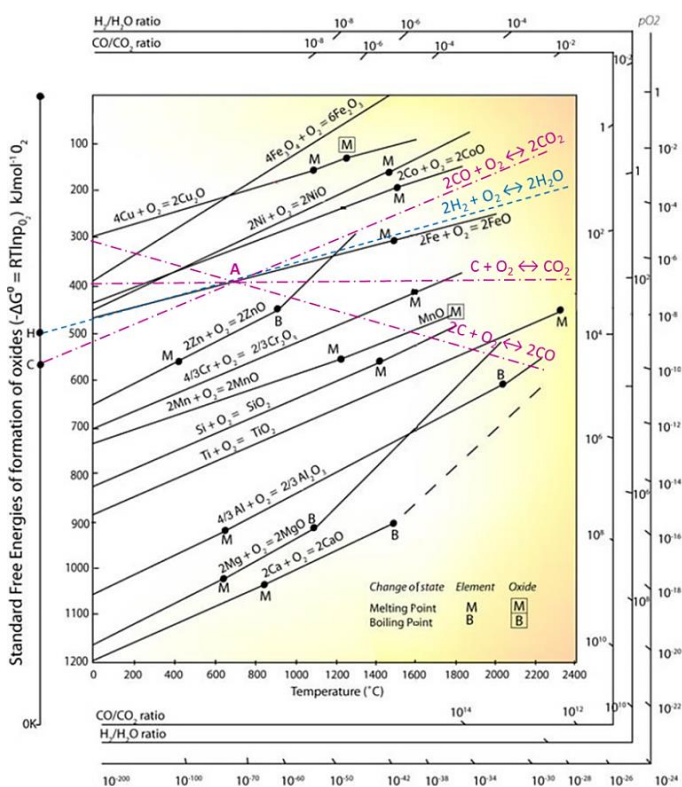


Figura 1. 10. Diagrama de Ellingham Richardson adaptado de [78]. Reducción de óxidos con C e H_2 . Punto A: equilibrio de Boudouard.

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años, distintas investigaciones se han centrado en estudiar el resultado que produce introducir en la composición del acero elementos con elevada afinidad por el oxígeno, los cuales contribuyen a la reducción de óxidos superficiales por reacción metalotérmica mediante el efecto “*internal-getter*” [3, 79] (ver Figura 1. 11). Siendo de Fe la partícula base, el grafito añadido será el responsable de reducir el óxido de Fe superficial y liberar CO ($C + MeO \leftrightarrow Me + CO$). Dicho oxígeno puede ser atrapado por compuestos que contengan elementos afines al oxígeno como, por ejemplo, Si, Mn y Cr ($Me + CO \rightarrow C + MeO$), limpiando el polvo base y favoreciendo la sinterización. Sólo a altas temperaturas puede ocurrir la reducción de los óxidos estables ($CO + MeO \leftrightarrow Me + CO_2$).

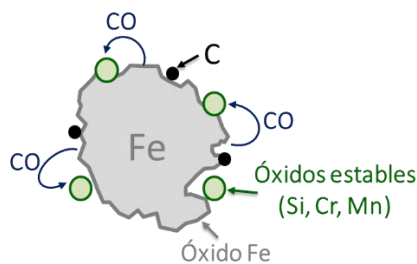


Figura 1. 11. Efecto “*internal-getter*”.

Adaptado de [3, 79].

1.4 INCORPORACIÓN DE FASES LÍQUIDAS TRANSITORIAS EN ACEROS DE BAJA ALEACIÓN

1. Cu como fase líquida transitoria

En muchos procesos industriales para conformar piezas de aceros de baja aleación sinterizados, se favorece la formación de una fase líquida transitoria, que mejore la densificación del material y distribución homogénea de aleantes en las partículas de hierro. Desde hace décadas, el cobre es el elemento de aleación que más se emplea en la producción de componentes de acero sinterizado [80-83]. Este elemento forma una fase líquida a 1083 °C, por debajo de la temperatura de sinterización más común en aceros (1120 °C), mejorando la resistencia del material y activando la sinterización [83, 84]. Una vez el cobre funde, moja, se distribuye entre las partículas de Fe y difunde completamente en ellas. Debido a la baja solubilidad del Cu en el Fe (4-5 % en peso) [15, 36, 85], se suele introducir un contenido en mezcla de Cu entre 2-4 % en peso, evitando que queden zonas de cobre libre en la microestructura, que empeoran las propiedades de la pieza final. También, conviene controlar la cantidad de Cu añadida y el tamaño de partícula de este, ya que para no perder la estabilidad dimensional interesa no tener gran volumen de fase líquida, y para no producir porosidad secundaria de elevado tamaño (cuando el líquido se consume por solución sólida en las partículas de hierro) conviene que tenga un tamaño de partícula lo más fino posible sin producir aglomerados [82].

1. INTRODUCCIÓN

A pesar del uso tan extendido del Cu como elemento de aleación en aceros, son muchas las investigaciones que han intentado controlar los problemas de estabilidad dimensional que provoca este elemento. Para ello, se realizan estudios de variación dimensional a través de ensayos de dilatometría [81, 82, 86, 87] y más recientemente de mojabilidad [22, 36], ya que la fase líquida formada puede producir el hinchamiento del compacto final [81, 88, 89]. Algunos autores [90] relacionan la dilatación producida con el proceso de difusión en volumen del Cu en el Fe, otros apuntan que el rápido esparcimiento del líquido formado y posterior penetración por borde de grano provocan este fenómeno [81, 82, 87], mientras que más recientemente ha sido posible explicar el hinchamiento ocurrido con respecto al ratio de solubilidad entre líquido y sólido [38]. Paralelamente a estas investigaciones, se ha demostrado que la incorporación de carbono en sistemas Fe-Cu reduce el efecto de hinchamiento del cobre, puesto que el C modifica el ángulo diedro [8, 91, 92], reduce la solubilidad del Cu en el Fe [93] y modifica la mojabilidad del sistema [22, 46].

Como demuestran las distintas aleaciones base Cu que surgen [9, 42, 46, 84, 94-98], el cobre resulta ser una fase líquida muy atractiva a la hora de diseñar nuevos formadores de fase líquida con aplicación en el campo de los aceros sinterizados de baja aleación. Este interés se debe a la excelente capacidad de esparcimiento del cobre líquido a una temperatura inferior a la convencional de sinterización de aceros, siendo posible controlar el hinchamiento asociado al cobre a través del contenido en grafito que se añade a los aceros.

II. Aleaciones Maestras formadoras de fase líquida

Las aleaciones maestras en forma de polvo se diseñan para proporcionar, durante la sinterización de un metal base, una fase líquida que modifique las propiedades de dicho metal base. La modificación puede afectar a la templabilidad, la precipitación o la densidad del producto final, dando lugar a un material con una composición, microestructura y propiedades deseadas.

En el campo de los aceros sinterizados de baja aleación, la producción de componentes con altas prestaciones a un coste competitivo se encuentra ligada a la búsqueda de distintas técnicas de incorporación de elementos de aleación, que confieren al acero las propiedades requeridas. La Figura 1. 12 muestra un esquema de la evolución temporal de los sistemas de aleación que han ido surgiendo en el campo de los aceros sinterizados.

1. INTRODUCCIÓN

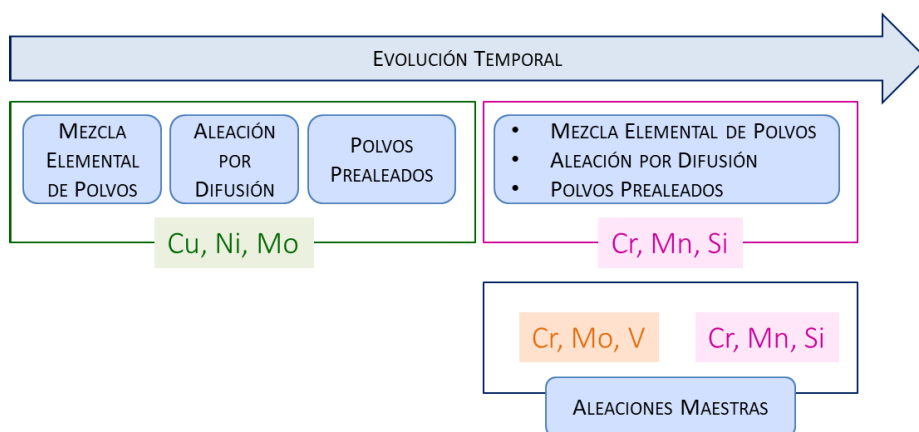


Figura 1. 12. Esquema de la evolución de los sistemas de aleación en aceros sinterizados.

Los primeros sistemas de aleación complejos se basaban en la mezcla elemental de polvos [99-102], después aparecieron los métodos de aleación por difusión [92, 103] y, finalmente, comenzaron a aparecer los polvos prealeados [104-108]. Hasta este momento, se añadían principalmente Cu, Ni y Mo como aleantes, ya que conferían buenas propiedades al material final. Sin embargo, el precio de estos elementos siempre ha sido elevado y muy fluctuante en el mercado, por lo que se ha optado por buscar otras alternativas, como Cr, Mn y Si, que son más baratos y también mejoran las propiedades del acero [83].

El uso de aleantes como Cr, Mn y Si en aceros sinterizados, los cuales presentan una elevada afinidad por el oxígeno, han hecho resurgir el concepto de aleación maestra, el cual comenzó a estudiarse en los años 70 como vía para introducir elementos ávidos por el oxígeno a través de carburos de Cr, Mo y V en polvos de hierro [109]. A través del uso de aleaciones maestras, se ha hecho posible producir componentes que contienen Cr, Mn y/o Si en su composición, manteniendo un nivel de propiedades altamente competitivo a bajo coste, y minimizando a su vez el riesgo de oxidación [9, 46, 110-113].

Además, el uso de aleaciones maestras permite diseñar composiciones que formen una fase líquida durante la sinterización del acero, promoviendo la densificación del material y el grado de homogeneidad de la microestructura, puesto que la presencia de una fase líquida activa la sinterización y acelera la difusión y distribución de elementos de aleación, ya que se favorece la transferencia de masa [26, 83].

En los últimos años, la investigación y el desarrollo de aleaciones maestras en la industria de los aceros sinterizados se centra en dos funciones: la adición de aleantes que incrementen las propiedades mecánicas del acero y la formación de fases líquidas con buena mojabilidad y capacidad de infiltración para favorecer la distribución de elementos de aleación, siendo el principal reto ajustar las tolerancias dimensionales del

1. INTRODUCCIÓN

componente final. La Tabla 1. 4 recoge un resumen de aleaciones maestras que se han desarrollado en los últimos años, todas ellas diseñadas para sinterizar aceros con fase líquida, que contienen elementos de aleación con alta afinidad por el oxígeno. Se puede observar que inicialmente las aleaciones diseñadas presentaban temperaturas de fusión mayores a 1120 °C, lo que hacía necesario sinterizar aceros a mayores temperaturas que la convencional, pero con los años han aparecido nuevas composiciones adaptadas a los requerimientos de la industria, con menores puntos de fusión.

Tabla 1. 4. Aleaciones maestras con elementos de elevada afinidad por el oxígeno, formadoras de fase líquida durante la sinterización de aceros de baja aleación.

líquida durante la solidificación de aleos de baja difusión.					
ALEACIÓN MAESTRA	REF.	T _{líquidus} (°C)	CONDICIONES	RESISTENCIA TRACCIÓN	VARIACIÓN DIMENSIONAL
Mn-Ni-Cr-Mo-Fe Mn-Ni-Mo-Fe	[110]	1171 1204	Fe-C-MA 1232 °C, H ₂	820 MPa	-
Mn-Ni-Fe-C	[111]	1123	Fe-C-MA 1280 °C, Ar	-	2,50 %
Fe-Mn-Si	[112]	1210	Fe-C-MA 1250 °C, H ₂	800 MPa	0,05 %
Fe-Mn-Si-C	[46]	1090	Fe-C-MA 1300 °C, N ₂ -10H ₂	550 MPa	-0,4 %
Cu-Ni-Si	[9, 114]	1069	Fe-C-MA 1120 °C, N ₂ -10H ₂	560 MPa	0,09 %
			FeCr-C-MA 1120 °C, N ₂ -10H ₂	720 MPa	-0,23 %
Cu-Ni-Si		1176	Fe-C-MA 1250 °C, N ₂ -10H ₂	520 MPa	-0,23 %
			FeCr-C-MA 1250 °C, N ₂ -10H ₂	880 MPa	-0,70 %

1.5 SOLDADURA DE ACEROS APLICANDO EL MÉTODO SINTER-BRAZING

I. Aspectos Fundamentales

La tecnología de *sinter-brazing* es un método de soldadura que se produce de forma simultánea a la sinterización de componentes metálicos. Para ello, la aleación de aporte se coloca en la región donde se producirá la unión, para que forme una fase líquida durante el ciclo de sinterización. En el campo de la pulvimetalurgia es una técnica de gran interés, que tiene su origen en la necesidad de producir piezas complejas para el mundo de la automoción, que son imposibles de obtener con matrices de compactación como, por ejemplo, diversos tipos de engranajes con rebajes o acanaladuras, la cerradura automática de las puertas de un automóvil o piezas del mecanismo de

1. INTRODUCCIÓN

dirección asistida (ver Figura 1. 13) [115]. Además, permite unir materiales disimilares, tanto con distinta composición como obtenidos por distintas rutas de conformado, reduce las etapas del ciclo de producción de un cierto componente y evita pasos posteriores de mecanizado [115, 116].



Engranaje



Tirador de puerta



Mecanismo de la
dirección asistida

Figura 1. 13. Piezas producidas por sinter-brazing [115].

Existe una estrecha relación entre la mojabilidad de la fase líquida formada y su capacidad de soldadura, ya que el líquido debe ser capaz de mojar y esparcirse sobre la superficie sólida ($\theta < 90^\circ$) para que se forme la unión [40, 58, 98, 117, 118]. Ante este escenario, la atmósfera de sinterización juega un papel esencial durante el proceso, ya que debe reducir los óxidos superficiales presentes, tanto en los sustratos a unir como como del propio material de relleno, para que se forme la fase líquida, moje y se distribuya sobre el sólido [117].

Además, el valor del ángulo de contacto, así como la relación existente entre la presión que ejerce la atmósfera sobre los sustratos (P_{ext}) y la fuerza de capilaridad de la cavidad de unión (P_c), determinan la formación del menisco en el borde de la unión [40], el cual mejora la resistencia de la unión soldada [40, 95]. Como se muestra en la Figura 1. 14, si el ángulo de contacto es menor a 45° , se rellena toda la cavidad de unión y se forma un menisco espontáneamente fuera de ésta y el espesor del cordón de soldadura disminuye, al actuar la presión exterior y la fuerza de capilaridad en el mismo sentido. Sin embargo, cuando $45^\circ < \theta < 90^\circ$, el líquido formado permanece dentro de la unión y no forma menisco, si la presión exterior es menor o igual a la fuerza de capilaridad. Cuando la presión exterior excede a la de capilaridad, el líquido sale de la unión, pero sin ser capaz de formar un menisco.

Por otro lado, se requiere la formación de un líquido disolutivo que sea capaz de cerrar la porosidad superficial del sólido, para evitar largas distancias de infiltración y que quede suficiente material para formar el cordón de soldadura [115, 119]. Sin embargo, un líquido excesivamente disolutivo tampoco es de interés, porque distorsionaría la estabilidad dimensional de los sustratos a unir y causaría una gran erosión, representando la erosión el desgaste del sustrato por efecto Marangoni al estar en

1. INTRODUCCIÓN

contacto con un líquido. Por lo tanto, a la hora de diseñar la composición del material de relleno se debe llegar a un equilibrio entre la mojabilidad y el carácter disolutivo.

Finalmente, la interacción química entre el líquido y el sólido cobra una gran importancia, desde el punto de vista de la integridad de la unión [120]. Se debe evitar la formación de fases frágiles en el cordón de soldadura o microestructuras con martensita localizada en zonas de alta concentración de aleantes, que reduzcan las propiedades mecánicas del componente final.

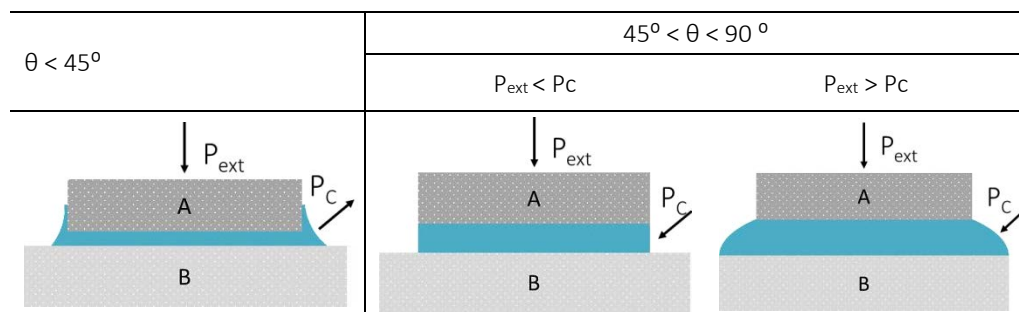


Figura 1. 14. Relación entre la mojabilidad y la capacidad de soldadura de la aleación de aporte. P_{ext} es la presión ejercida por la atmósfera en el sustrato y P_c la fuerza de capilaridad de la cavidad de unión. Adaptado de [40].

II. Aleaciones de aporte para aceros sinterizados en N_2-H_2

Dadas las ventajas que presenta la técnica de soldadura por *sinter-brazing*, las industrias del acero y del automóvil [115] reclaman aleaciones de aporte para producir uniones entre componentes de acero sinterizado disimilares en composición, o incluso con otros componentes de colada. Sin embargo, el sistema sólido-líquido-atmósfera supone un gran reto para que el proceso funcione con éxito en condiciones y hornos de sinterización industriales y se produzca una sinterización correcta de los componentes, a la vez que una unión con excelentes propiedades.

Hoy en día, ya se han desarrollado aleaciones de aporte para dicha aplicación (ver Tabla 1. 5), pero la mayoría de los casos se requieren temperaturas de sinterización elevadas para que el material de relleno pueda formar fase líquida o sólo es posible sinterizar en vacío por elevado riesgo de oxidación. Por lo tanto, es necesario seguir investigando en esta dirección, con el objetivo de desarrollar nuevos sistemas de aleación que permitan realizar el proceso de *sinter-brazing* a la temperatura de sinterización común en aceros (1120 °C) y empleando atmósferas comerciales (N_2-10H_2). Ante este escenario, surge la motivación y el planteamiento inicial de esta tesis doctoral.

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1. 5. Aleaciones disponibles y condiciones de aplicación para soldar aceros por *sinter-brazing*.

NOMBRE COMERCIAL	COMPOSICIÓN	T FUSIÓN (°C)	CONDICIONES SINTERIZACIÓN	REF.
Pat. 2-15875	Cu-Ni-Mn	900 – 1000	- Atmósfera protectora - Sustratos base Fe	[115]
F302	Cr-Ni-Fe-Si-P-Cu	1100		
F300	Cr-Ni-Fe-Si-P-Cu-Mn	1100		
BNi2	Cr-Ni-Fe-Si-B	1050		
BNi5	Cr-Ni-Si	1150	- Vacío - 316L	[121-123]
Ni613	Cr-Ni-Si-P	1080		
Fe1150	Cr-Ni-Fe-Si-P	1150		
Fe1190	Cr-Ni-Fe-Si-B-Mn-Mo	1190		
Ancorbraze72	Ni-Cu-Si-Mn-B	950	- 1120 °C, N ₂ -10H ₂ - Sustratos base Fe	[96]

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. German, R.M., Suri, P., Park, S. J., *Review: liquid phase sintering*. Journal of Material Science, 2009. **44**: p. 1-39.
2. German, R.M., *Sintering: From empirical observation to Scientific Principles*. 2014: Elsevier.
3. Šalák, A., *Ferrous powder metallurgy*. 1995, Cambridge: Cambridge International Science Publishing.
4. Bernardo, E., Oro, R., Campos, M., Torralba, J.M., *Design of low-melting point compositions suitable for transient liquid phase sintering of PM steels based on a thermodynamic and kinetic study*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014. **45A**: p. 1748-1760.
5. Oro, R., *Lean alloys in PM: from design to sintering performance*. Powder Metallurgy, 2012. **55**(4): p. 294-301.
6. Selecká, M., Šalák, A., Danninger, H., *The effect of boron liquid phase sintering on properties of Ni-, Mo- and Cr-alloyed structural steels*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **141**(3): p. 910-915.
7. Sarasola, M., Gómez-Acebo, T., Castro, F., *Microstructural development during liquid phase sintering of Fe and Fe-Mo alloys containing elemental boron additions*. Powder Metallurgy, 2005. **48**(1): p. 59-67.
8. Jamil, S.J., Chadwick, G. A., *Investigation and analysis of liquid-phase sintering in Fe-Cu and Fe-Cu-C compacts*. Powder Metallurgy, 1985. **28**(2): p. 65-71.
9. Bernardo, E., *Optimización de fases líquidas para la sinterización de aceros: efecto en la microestructura y comportamiento dimensional*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2014, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
10. Savitskii, A.P., *Liquid phase sintering of the systems with interacting components*. 1993, Tomks, Russia: Russian Academy of Science.
11. Savitskii, A.P., *Scientific approaches to problems of mixtures sintering*. Science of Sintering, 2005. **37**(1): p. 3-17.
12. Zovas, P.E., *Activated and liquid-phase sintering - progress and problems*. Journal of Metals, 1983. **35**(1): p. 28-33.
13. Liu, J.X., German, R. M., *Rearrangement densification in liquid-phase sintering*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001. **32A**(12): p. 3125-3131.
14. Huppmann, W.J., Riegger, H., Petzow, G., *Liquid phase sintering of model system W-Ni*. Science of Sintering, 1978. **10**(1): p. 45-52.
15. Petzow, G., Kaysser, W. A., *Basic mechanisms of liquid phase sintering*. Sintering Key Papers, ed. S.e. al. 1984: Elsevier Science Publishers.
16. Liu, J., Lal, A., German, R. M., *Densification and shape retention in supersolidus liquid phase sintering*. Acta Materialia, 1999. **47**(18): p. 4615-4626.
17. Huppmann, W.J., *Elementary mechanisms of liquid phase sintering*. Materials Research and Advance Techniques, 1979. **70**(12): p. 792-797.
18. Pejovnik, S., Kolar, D., Huppmann, W.J., Petzow, G., *Sintering of alumina in presence of liquid phase*, in *Sintering new developments*, M.M. Ristic, Editor. 1979, Elsevier Scientific: Amsterdam. p. 285-292.

1. INTRODUCCIÓN

19. Kingery, W.D., *Densification during sintering in the presence of a liquid phase. 1st Theory*. Journal of Applied Physics, 1959. **30**: p. 301-306.
20. Brown, G.C., Hawkesworth, C. J., Wilson, R. C. L., *Understanding the Earth: a new synthesis*. 1992: Cambridge University Press.
21. German, R.M., *Coarsening in Sintering: Grain shape distribution, grain size distribution, and grain growth kinetics in solid-pore systems*. Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, 2010. **35**(4): p. 263-305.
22. Bernardo, E., Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M., *Wetting phenomena for liquid Cu and Cu alloys on Fe-base substrate*. Advance Powder Technology, 2016. **27**: p. 1027-1035.
23. Danninger, H., Gierl, C., *Process in PM steel compacts during initial stages of sintering*. Material Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): p. 49-55.
24. Danninger, H., *Pore formation during sintering of Fe-Cu and its effect on mechanical properties*. Powder Metallurgy International, 1987. **19**(1): p. 19-23.
25. Danninger, H., *Homogenization and pore formation during sintering with transient liquid phase*. Powder Metallurgy International, 1988. **20**(1): p. 21-25.
26. Campos, M., Sanchez, D., Torralba, J. M., *Sintering behaviour improvement of a low Cr-Mo prealloyed powder steel through Mn additions and other liquid phase promoters*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **143-144**(1): p. 464-469.
27. Danninger, H., *Secondary porosity in sintered steels and its effects on product quality and consistency*. Powder Metallurgy, 1987. **30**(2): p. 103-109.
28. *ASM Handbook: Alloy Phase Diagram*. Vol. 3. 1992: ASM International.
29. German, R.M., Metallurgical and Materials Transactions A, 1985. **16**(7): p. 1247-1252.
30. German, R.M., Metallurgical and Materials Transactions A, 1987. **18**(5): p. 909-914.
31. Liu, J.X., German, R. M., Metallurgical and Materials Transactions A, 2001. **32**(1): p. 165-169.
32. Liu, P.L., Computational Materials Science, 2006. **36**(4): p. 468-473.
33. Eustathopoulos, N., Nicholas, M. G., Drevet, B., *Wettability at high temperatures*, in *Pergamon Materials Series*. 1999.
34. German, R.M., Buschow, K. H. J., Robert, W. C., Merton, C. F., Bernard, I., Edward, J. K., Subhash, M., Patrick, V., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001, Oxford: Elsevier.
35. *Diffusion module (DICTRA)*. ThermoCalc, 2017 [consulta 20-09-2017]. Disponible en: www.thermocalc.com.
36. Bernardo, E., Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M., *New findings on the wettability and spreading of copper on iron base substrates*. International Journal of Powder Metallurgy, 2015. **51**(4): p. 29-36.
37. Galán-Salazar, A., Campos, M., Torralba, J. M., Kjellén, L., Mårs, O., *Wettability for understanding the behavior of new filler materials for sinter-brazing*. Powder Metallurgy, 2017. **60**(2): p. 97-104.
38. Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M., *Study of high temperature wetting and infiltration for optimizing liquid phase sintering in low alloy steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 2012. **55**(3): p. 180-190.
39. Kumar, G., Prabhu, K. N., *Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2007. **133**(2): p. 61-89.

1. INTRODUCCIÓN

40. Eustathopoulos, N., Hodaj, F., Kozlova, O., *The wetting process in brazing*, in *Advances in Brazing*, D. Sekulic, Editor. 2013, Woodhead Publishing University of Kentucky, USA.
41. Galán-Salazar, A., Bernardo, E., Campos, M., Torralba, J. M. *Wetting behavior and sinter-brazing*. in *EuroPM 2015 (Technical session: Sintering II)*. 2015. Reims: EPMA.
42. Kozlova, O., Voytovych, R., Devismes, M. F., Eustathopoulos, N., *Wetting and brazing of stainless steel by copper-silver eutectic*. Materials Science and Engineering A, 2008. **495**: p. 96-101.
43. Protsenko, P., Terlain, A., Jeymond, M., Eustathopoulos, N., *Wetting of Fe-7.5%Cr steel by molten Pb and Pb-17Li*. Journal of Nuclear Materials, 2002. **307-3011**: p. 1396-1399.
44. Protsenko, P., Estathopoulos, N., *Surface and grain boundary wetting of Fe based solids by molten Pb and Pb-Bi eutectic*. Journal of Material Science, 2005. **40**(9-10): p. 2383-2387.
45. Saiz, E., Hwang, C.W., Suganuma, K., Tomsia, A.P., *Spreading of Sn-Ag solders on FeNi alloys*. Acta Materialia, 2003. **51**(11): p. 3185-3197.
46. Oro, R., *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización en fase líquida de aceros al Mn-Si*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2012, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
47. Kozlova, O., Voytovych, R., Protsenko, P., Eustathopoulos, N., *Non-reactive versus dissolutive wetting of Ag-Cu alloys on Cu substrates*. Journal of Materials Science, 2010. **45**(8): p. 2099-2105.
48. Protsenko, P., Kozlova, O., Voytovych, R., Estathopoulos, N., *Dissolutive wetting of Si by molten Cu*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(16): p. 5669-5671.
49. Yin, L., Murray B. T., Singler, T. J., *Dissolutive wetting in the Bi-Sn system*. Acta Materialia, 2006. **54**: p. 3561-3574.
50. Yin, L., Murray, B. T., Su, S., Sun, Y., Efraim, Y., Taitelbaum, H., Singler, T. J., *Reactive wetting in metal-metal systems*. Journal of Physics Condensed Matter, 2009. **21**(46).
51. Dezellus, O., Eustathopoulos, N., *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*. Journal of Material Science, 2010. **45**(16): p. 4256-4264.
52. Yin, L., Chauchan, A., Singler, T. J., *Reactive wetting in metal/metal systems: Dissolutive versus compound-forming systems*. Material Science and Engineering A, 2008. **495**(1-2): p. 80-89.
53. Saiz, E., Tomsia, A. P., Current opinion in solid state and materials science, 2005. **9**(4-5): p. 167-173.
54. Warren, J.A., Boettinger, W. J., Roosen, A. R., Acta Materialia, 1998. **46**(9): p. 3247-3264.
55. Lesnik, N., Pestun, T., Eremenko, V., Poroshkovaya Metall., 1971. **94**(83): p. 849-853.
56. Naidich, Y., Zabuga, V., Perevertailo, V., Adgeziya Rasplavov I Paika Materialov, 1992. **27**: p. 23.
57. Yost, F.G., Sackinger, P.A., O'Toole, E.J., *Energetics and kinectics of dissolutive wetting processes*. Acta Materialia, 1998. **46**(7): p. 2329-2336.
58. Ambrose, J.C., Nicholas, M. G. , *Wetting and spreading of nickel-phosphorous brazes: detailed real time observations of spreading on iron-chromium substrates*. Materials Science Technology, 1996. **45**(8): p. 2099-2105.
59. Protsenko, P., Garandet, J. P., Voytovych, R., Eustathopoulos, N., *Thermodynamics and kinectis of dissolutive wetting of Si by liquid Cu*. Acta Materialia, 2010. **58**(20): p. 6565-6574.

1. INTRODUCCIÓN

60. Saiz, E., Benhassine, M., Coninck, J., *Early stages of dissolutive wetting*. Scripta Materialia, 2010. **62**: p. 934-938.
61. Eustathopoulos, N., Isreal, R., Drevet, B., Camel, D., *Reactive infiltration by Si: infiltration versus wetting*. Scripta Materialia, 2010. **62**: p. 966-971.
62. Webb III, E.B., Hoyt, J. J. , *Molecular dynamics study of liquid metal infiltration during brazing*. Acta Materialia, 2008. **56**: p. 1802-1812.
63. Siebold, A., Walliser, A., Nardin, M., Oppliger, M., Schultz, J., *Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface*. Journal of Colloid and Interface science, 1997. **186**(1): p. 60-70.
64. Dezellus, O., Jacques, S., Hodaj, F., Eustathopoulos, N., *Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(9-10): p. 2307-2311.
65. Trumble, K.P., *Spontaneous infiltration of non-cylindrical porosity: close-packed spheres*. Acta Materialia, 1998. **46**(7): p. 2363-2367.
66. Olefjord, I., Nyborg, L., Powder Metallurgy, 1985. **28**(4): p. 237-243.
67. Karlsson, H., Nyborg, L., Berg, S., Powder Metallurgy, 2005. **48**(1): p. 51-58.
68. Chasoglou, D., Hryha, E., Nyborg, L., *Effect of sintering atmosphere on the transformation of surface oxides during the sintering of chromium alloyed steels*. Powder Metallurgy Progress, 2009. **9**(3): p. 141-155.
69. Nyborg, L., Olefjord, I., Powder Metallurgy International, 1988. **20**(2): p. 11-16.
70. Nyborg, L., Olefjord, I., Powder Metallurgy, 1988. **31**(1): p. 33-39.
71. Nyborg, L., Norell, M., Olefjord, I., Surface and Interface Analysis, 1992. **19**(1-12): p. 607-614.
72. Hryha, E., Gierl, C., Nyborg, L., Danninger, H., Dudrova, E., *Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese*. Applied Surface Science, 2010. **256**(12): p. 3946-3961.
73. Momeni, M., Gierl, C., Danninger, H., *Study of the oxide reduction and interstitial contents during sintering of different plain carbon steels by in situ mass spectrometry in nitrogen atmosphere*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**: p. 209-216.
74. Danninger, H., Gierl, C., Kremel, S., Leitner, G., Jaenicke-Roessler, K., Yu, Y., *Degassing and deoxidation processes during sintering of unalloyed and alloyed PM steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. **2**(3): p. 125-140.
75. Danninger, H., Gierl, C., *New Alloying Systems for Ferrous Powder Metallurgy Precision Parts*. Science of Sintering, 2008. **40**(33-46).
76. Gierl, C., Jaliliziyaeen, M., Danninger, H., Bengtsson, S. *Dilatometry of PM carbon steels in different atmospheres - deoxidation effects*. in Euro PM2009 (Tools for improving PM II). 2009. Copenhagen.
77. Hryha, E., Dudrova, E., Nyborg, L., *Critical aspects of alloying of sintered steels with manganese*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010. **41A**(11): p. 2880-2897.
78. Ellingham, H.J.T., Journal of the society of chemical industry, 1944. **63**(125).
79. Salack, A., Selecka, M., *Manganese in Powder Metallurgy*. 2012: Springer Science Cambridge International Science Publications Ltd.
80. Lenel, F.V., Pecanha, T., *Observations on sintering compacts from a mixture of iron and copper powders*. Powder Metallurgy, 1973. **16**: p. 351-365.
81. Kaysser, W.A., Huppman, W. J., Petzow, G., *Analysis of dimensional changes during sintering of Fe-Cu*. Powder Metallurgy, 1980(2): p. 86-91.

1. INTRODUCCIÓN

82. Tabeshfar, K., Chadwick, G. A., *Dimensional changes during liquid phase sintering of Fe-Cu components*. Powder Metallurgy, 1984. **27**(1): p. 19-24.
83. Torralba, J.M., Oro, R., Campos, M., *From sintered iron to high performance PM steels*. Trans Tech Publications, 2011. **672**: p. 3-11.
84. Shah, S., Wewers, G., Falleur, G., Reider, B., Hanejko, F., McQuaig, K., *Production experience with high-consistency FC-0208 material made using advanced bonding technology*. International Journal of Powder Metallurgy, 2017. **53**: p. 35-44.
85. Froschauer, L., Fulrath, R. M., *Direct observation of liquid-phase sintering in system iron-copper*. Journal of Materials Science, 1975. **10**: p. 2146-2155.
86. Bilbao, C., Sainz, S., Veiga, A., Castro, F., *Microstructural development and effect of different Cu/C contents on dimensional changes during sintering of PM steels*. Powder Metallurgy, 2015. **58**(5): p. 328-334.
87. Fedriksson, H., Hansson, K., Olsson, A., *On the mechanisms of liquid copper penetration into iron grain boundaries*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2001. **30**: p. 41-50.
88. Angers, R., Trudel, Y., *Dimensional changes during sintering of prealloyed Fe-Cu-C powders*. International Journal of Powder Metallurgy, 1974. **2**: p. 111-112.
89. Kaysser, W.A., Petzow, G., *Growth-processes during sintering*. Journal of Metals, 1981. **33**: p. A25-A25.
90. Bockstiegel, G., *Dimensional changes during sintering of iron-copper powder mixes and means to reduce it*. Metallurgia 1962 **3**: p. 67-68.
91. Dautzenberg, N., Dorweiler, H. J., *Dimensional behaviour of copper-carbon sintered steels*. Powder Metallurgy International, 1985. **17**: p. 279-282.
92. Trudel, Y., Angers, R., *Properties of iron copper alloys made from elemental or prealloyed powders*. International Journal of Powder Metallurgy, 1975. **11**: p. 5-16.
93. Elliot, J.E., *Growth of sintered metal compacts*. Metallurgia, 1959. **56**: p. 17-27.
94. do Nascimento, R.M., Martinelli, A. E., Buschinelli, A. J. A., Klein, A., *Brazing Sintered Materials*. Material Science Forum, 1999. **299-300**: p. 254-262.
95. Firouzbakht, M., *Sinter-brazing of PM components*, in *Master Thesis in Metal Forming and Surface Technology*. 2013, Högskolan Dalarna.
96. Hoeganaes, *Ancorbraze 72 0715-ANCORBRAZE 72-DASP-2 datasheet*. 2015.
97. Itoh, K., Oshima, T., Takao, H., *Copper brazing filler metal*. 2012, Kabushiki Kaisha Toyota: USA.
98. McGurran, B., Nicholas, M. G., *A study of factors which affect wetting when brazing stainless steel with copper*. Brazing & Soldering, 1985. **8**: p. 43-48.
99. Lindskog, P., Powder Metallurgy, 1970. **13**: p. 280.
100. Wastenson, G., Powder Metallurgy, 1975. **18**: p. 124-149.
101. Lindskog, P., *Materiaux et Techniques*, 1975. **64**: p. 66-95.
102. Arbstedt, P.G., *Metals technology*, 1976. **3**: p. 241-228.
103. Svensson, L.E., Engstrom, U., Powder Metallurgy, 1979. **22**: p. 165-174.
104. Lindskog, P., Thornblad, O., Powder Metallurgy International, 1979. **11**: p. 10-11.
105. Zapata, W.C., Torralba, J.M., Ruiz, J.M., *Horizons of Powder Metallurgy, Part II*. European Powder Metallurgy Federation, 1986.
106. Ruiz, J.M., Torralba, J.M., Sánchez, J.L., Ranninger, C., Zapata, W.C., *Sintering 87*, ed. E.A. Science. Vol. 1. 1988, Londres, Nueva York y Tokyo.

1. INTRODUCCIÓN

107. Tengzelius, J., *Revue de Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques*, 1988. **85**(12): p. 1007-1013.
108. Narashimhan, K.L., Tengzelius, J. in *Powder Metallurgy World Congress*. 1992. San Francisco, USA.
109. Zapf, G., Dalal, K., Sintermetallwerk Krebsöge GmbH, W. Germany, 1977: p. 129-152.
110. Mocarski, S., Hall, D. W., Chernenkoff, R. A., Yeager, D. A., McHugh, C. O., *Master Alloys to Obtain Premixed Hardenable Powder Metallurgy Steels*. Powder Metallurgy 1996. **39**(2): p. 130-137.
111. Castro, F., Sarasola, M., Baumgaertner, F., Dougan, M., Mitchell, S., Lipp, K., Bender, H. J., Coffin, C., Dunkley, J., *Alloying and sintering behaviour of selected iron-graphite-master alloy powder mixtures*, in *Euro PM2005*. 2005, EPMA: Praga, Rep. Checa. p. 371-378.
112. Zhang, Z., Sandström, R., *Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **363**: p. 194-202.
113. Capus, J., *Master alloys may cause shift in perceptions of PM*. Metal Powder Report, 2006. **61**(1): p. 36-42.
114. Bernardo, E., Campos, M., Torralba, J.M., Frykholm, R., *Copper based alloy powder*. 2014.
115. Harimoto, D., Okuno, R., Aoki, K., Kosuge, T., *Progressed Sinter-Brazing Technology Enables the Production of Complex Shaped Parts*. SEI Technical Review, 2016. **82**: p. 70-75.
116. Barr, M.K., Podbesek, T. F., Cowan, G. L. *Sinter Brazing PM components using sinter braze paste methods*. in *POWDERMET2015*. 2015. San Diego, California.
117. Sokolowski, P.K., Murphy, T. F., Lindsley, B. A., *Considerations in sinter-brazing PM components*. Powder Metallurgy Industry, 2012(1): p. 9-16.
118. Pérez-Morales, M., Ceja-Cárdenas, L., *Interfacial characterization in the brazing of silicon nitride to niobium joining using a doble interlayer*. Materials Characterization, 2017. **131**: p. 316-323.
119. Danninger, H., Garmendia Gutierrez, J. M., Ratzi, R., Seyrkammer, J., *Reactive sinter brazing of ferrous PM parts using iron-carbon fillers*. Powder Metallurgy Progress, 2010. **10**: p. 121-132.
120. Clausen, B., Thorsen, K. A., *Joining of iron based P/M components by brazing and diffusion bonding*. Metal Powder Report, 1992. **47**(11): p. 502-509.
121. Persson, U., Mars, O., *New sinter braze material for planetary carrier applications*. 2008, Höganäs AB.
122. Persson, U. *New iron-chromium based brazing filler metal for demanding stainless steel applications*. in *4th International Brazing & Soldering Conference*. 2009. Orlando, FL, USA.
123. Persson, U. *Iron based brazing filler metals for high temperature brazing*. in *37th International Brazing and Soldering Symposium*. 2010. Atlanta, Georgia, USA: American Welding Society.

2

Motivación y Objetivos

2.1 Motivación	33
2.2 Objetivos	34
Referencias Bibliográficas	36

2.1 MOTIVACIÓN

La obtención de aceros de baja aleación por vía pulvimetalúrgica camina de la mano de los avances y exigencias de la industria automovilística, puesto que son muchos los componentes de acero sinterizado que ésta utiliza. Cada vez son más las piezas demandadas con una elevada complejidad de forma, que además requieren tolerancias dimensionales muy ajustadas, y, por supuesto, a bajo coste y con excelentes propiedades. Es por ello por lo que la pulvimetalurgia se convierte en una alternativa viable para la producción de estos componentes, alcanzando una mejora de propiedades a bajo coste con respecto a rutas convencionales, gracias a la versatilidad que ofrece al jugar de forma simultánea con la ruta de procesado y el diseño de sistemas de aleación.

La sinterización de aceros en presencia de una fase líquida es un método que permite distribuir homogéneamente los elementos de aleación y aumentar la densificación del material, al incorporar el formador de fase líquida en forma de aleación maestra, polvo que contiene los aleantes que darán lugar a las propiedades requeridas del material. Además, la formación de un líquido entre dos sólidos durante su sinterización permite producir uniones; es lo que se conoce como *sinter-brazing*. Por lo tanto, la sinterización con fase líquida puede avanzar, entre otras, en dos direcciones: el diseño de aleaciones maestras como alternativa para introducir aleantes en el acero y que además formen fase líquida durante la sinterización de aceros, o el diseño de aleaciones de aporte para soldar piezas de acero mientras son sinterizadas. En cualquiera de las dos direcciones, el diseño de la composición del formador de fase líquida es fundamental, puesto que las propiedades del componente final estarán íntimamente ligadas a su capacidad de mojado e infiltración, el control dimensional del líquido formado, la interacción entre líquido y sólido y, por tanto, el carácter disolutivo del sistema.

En la literatura se pueden encontrar numerosos estudios relacionados con el diseño de aleaciones maestras, las cuales van variando los elementos de su composición en función del precio de mercado de cada elemento y las prestaciones que se deben alcanzar [1-8]. Así, la composición se puede diseñar para que forme una fase líquida durante la sinterización, activando los mecanismos de difusión y densificación. Por otro lado, otras investigaciones se centran en el desarrollo de nuevas aleaciones de aporte para soldar componentes de acero a la vez que se sinterizan en atmósferas comerciales, reduciendo las etapas en la ruta de procesado y siguiendo la directiva europea RoHS2 [9] en cuanto a restricción de sustancias tóxicas.

Muchos de los requerimientos que se deben exigir a una aleación maestra, susceptible de ser utilizada como aleación de aporte, portadora de elementos de aleación e incentivadora de una sinterización activada, son requisitos que también son exigibles a las aleaciones de aporte usadas en procesos de *sinter-brazing*. Sin embargo,

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

normalmente el desarrollo de aleaciones maestras y de material de relleno para *sinter-brazing* han seguido caminos paralelos y no concurrentes.

En este sentido, la finalidad de esta tesis se centra en el diseño de nuevos sistemas de aleación que, incorporados en aceros, puedan formar una fase líquida durante la sinterización, pudiendo emplearse como aleaciones maestras y como material de relleno en soldadura por *sinter-brazing*. Por lo tanto, el trabajo se centra en la optimización de todos aquellos parámetros que sean de alto interés tecnológico para ambas aplicaciones.

2.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis consiste en desarrollar **nuevos sistemas de aleación** multiuso compatibles con los procesos de sinterización industrial, que formen una fase líquida durante el proceso de sinterización de aceros, persiguiendo dos fines:

1. Ser incorporados como **aleación maestra** en aceros de baja aleación y promover la **sinterización con fase líquida**
2. Ser empleados como **aleación de relleno** en soldaduras realizadas mediante *sinter-brazing*.

Para alcanzar la meta establecida, hay que cumplir con requerimientos que hagan viable industrialmente el material desarrollado, además de verificar distintos requerimientos vinculados con las propiedades deseadas, por lo que será necesario cumplir con distintos objetivos parciales:

- Diseño de nuevas composiciones basadas en el sistema Fe-Cu, compatibles con sinterización en atmósfera N_2-10H_2 , que formen una fase líquida a temperaturas menores a 1120 °C (temperatura convencional de sinterización de aceros). Mediante cálculos termodinámicos, se irán añadiendo otros elementos de aleación al sistema de partida, hasta identificar composiciones con bajos puntos de fusión, rangos de solidificación estrechos y ausencia de intermetálicos. Cabe resaltar que se persigue el desarrollo de nuevos sistemas de aleación libres de boro, aleante que suele ser incorporado en el sistema para mejorar la mojabilidad, pero que, a su vez, propicia la formación de precipitados que fragilizan el material.
- Analizar la interacción líquido-sólido y el carácter disolutivo del sistema Fe-Líquido, a través de cálculos termodinámicos y cinéticos.

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

- Evaluar las propiedades de la fase líquida formada en cuanto a mojabilidad sobre sustratos densos base Fe y la capacidad de infiltración en la red de poros de sustratos de acero en verde.
- Analizar el control dimensional del líquido formado y el efecto provocado en probetas de acero.
- Sinterizar aceros que contengan las composiciones diseñadas como aleaciones maestras y analizar la influencia de éstas en la sinterabilidad y las propiedades mecánicas del acero.
- Utilizar las composiciones diseñadas para producir uniones aplicando la técnica de sinter-brazing como método de soldadura entre sustratos de acero pulvimetalúrgico (PM) y entre materiales disimilares (acero PM/forjado). Se aplicarán las aleaciones desarrolladas como material de relleno, evaluando la integridad de las uniones producidas en cuanto a la obtención de cordones de soldadura completos y las propiedades mecánicas del conjunto ensamblado.

La Figura 2. 1 recoge esquemáticamente el objetivo final de esta investigación, así como los objetivos parciales establecidos para llegar a tal fin, haciendo referencia a los capítulos posteriores de esta tesis en los que se desarrolla cada uno de ellos.

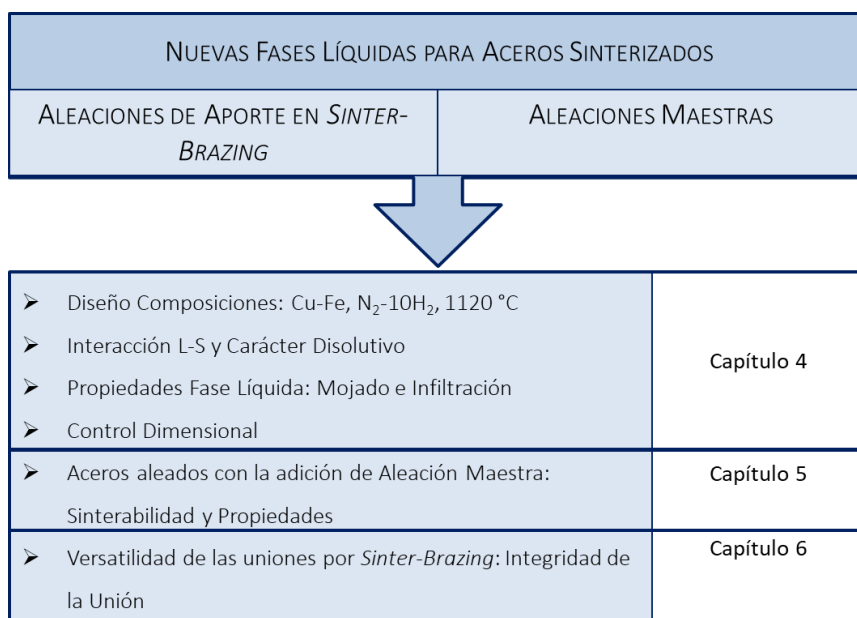


Figura 2. 1. Esquema de los objetivos de esta tesis doctoral.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bernardo, E., Campos, M., Torralba, J. M., Gierl, C., Danninger, H., Frykholm, R. *Lean steels modified with a new Cu-based master alloy: influence of process parameters in dimensional and sintering behaviour*. in *Euro PM2013*. 2013. Gothenburg, Sweden.
2. Bernardo, E., Oro, R., Campos, M., Torralba, J.M., *Design of low-melting point compositions suitable for transient liquid phase sintering of PM steels based on a thermodynamic and kinetic study*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014. **45A**: p. 1748-1760.
3. Bernardo, E., Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M. *Master alloy compositions for tailoring liquid phase in lean steels*. in *EuroPM 2014 (Technical session: Sinter steel mechanical properties)*. 2014. Salzburg: EPMA.
4. Castro, F., Sarasola, M., Baumgaertner, F., Dougan, M., Mitchell, S., Lipp, K., Bender, H. J., Coffin, C., Dunkley, J., *Alloying and sintering behaviour of selected iron-graphite-master alloy powder mixtures*, in *Euro PM2005*. 2005, EPMA: Praga, Rep. Checa. p. 371-378.
5. Oro Calderón, R., Bernardo, E., Campos, M., Gierl-Mayer, C., Danninger, H., Torralba, J.M., *Tailoring master alloys for liquid phase sintering: effect of introducing oxidation-sensitive elements*. Powder Metallurgy, 2016. **59**: p. 31-40.
6. Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M., *Study of high temperature wetting and infiltration for optimizing liquid phase sintering in low alloy steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 2012. **55**(3): p. 180-190.
7. Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M., Capdevila, C., *Lean steels in PM through the use of Mn-Si master alloys: alloy design and sintering performance*. Journal of Powder Metallurgy, 2013. **55**(4).
8. Zhang, Z., Sandström, R., *Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **363**: p. 194-202.
9. *ROHS2 Directive 2011/65/EU. CE Marking European Commission*. 2014.

3

Material es y Métodos

3.1 Esquema del Procedimiento Experimental	39
3.2 Materiales	40
3.3 Nuevos Formadores de Fase Líquida: Diseño y Fabricación	41
I. Diseño de las nuevas aleaciones	41
II. Atomización	42
3.4 Técnicas de Caracterización	42
I. Difracción de Rayos X	42
II. Tamaño de partícula	43
III. Análisis Químico	43
IV. Densidad y Porosidad	44
V. Análisis térmico	44
VI. Mojado e Infiltración de la fase líquida	46
VII. Modificación de aceros sinterizados con formadores de fase líquida	50
VIII. Ensayos de soldadura por Sinter-Brazing	51
IX. Microscopía	53
X. Propiedades Mecánicas	54
Referencias Bibliográficas	56

3.1 ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de esta investigación, se ha seguido el procedimiento experimental esquematizado en la Figura 3. 1, el cual comienza con el diseño de la composición de nuevas aleaciones formadoras de fase líquida para aceros de baja aleación sinterizados, mediante cálculos cinéticos y termodinámicos. Después, se obtiene el polvo atomizado de los candidatos seleccionados en la etapa previa, para la caracterización y validación de las aleaciones. A continuación, se estudia el comportamiento de la fase líquida mediante ensayos de mojado, infiltración y dilatometría. Finalmente, se estudia la posibilidad de incorporar las aleaciones propuestas en aceros para su sinterización en fase líquida, y/o como material de aporte en soldadura de aceros mediante la técnica *sinter-brazing*.

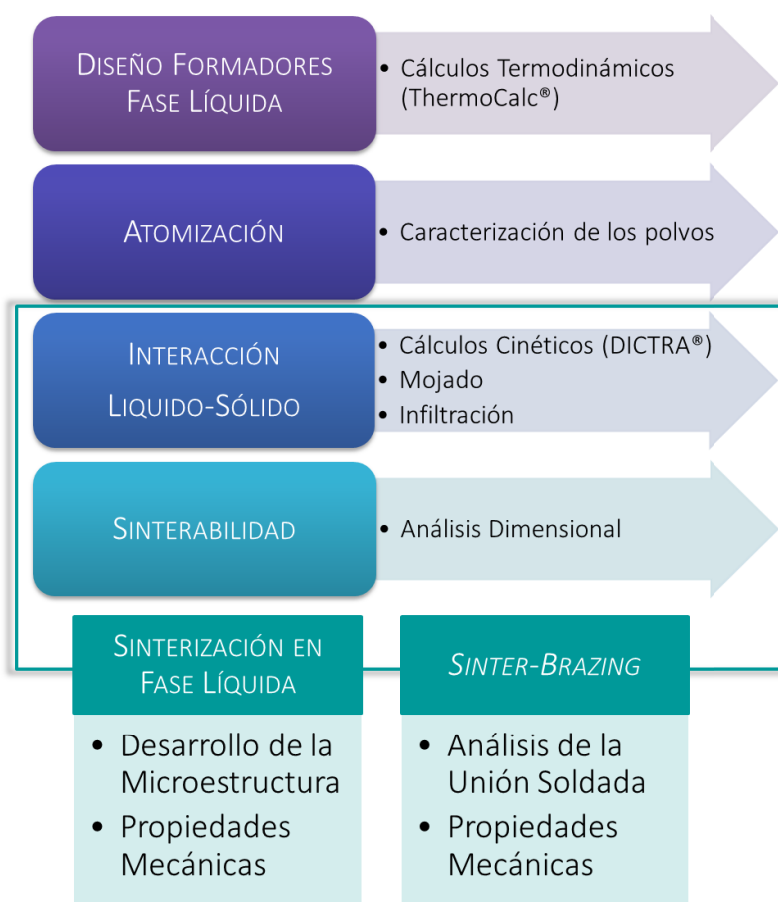


Figura 3. 1. Esquema del Procedimiento Experimental.

3.2 MATERIALES

En este apartado se detallan los materiales de partida necesarios para llevar a cabo este proyecto de investigación. En la Tabla 3. 1, se muestran los distintos polvos base Fe que se han usado en la compactación de probetas de acero, así como tres sustratos densos base Fe utilizados para estudiar el comportamiento de las fases líquidas diseñadas. Además, en los ensayos de soldadura por *sinter-brazing* que se realizan más adelante, se añade un ligante orgánico al polvo formador de fase líquida, para formar una pasta que se aplica como material de relleno y simula el procedimiento usado normalmente en la industria.

Tabla 3. 1. Materiales de partida para probetas de acero y aditivos.

	NOMBRE	CARACTERÍSTICAS	APLICACIÓN
POLVO	Fe	Polvo Fe atomizado en agua ASC 100.29®, Höganäs AB [1]	<ul style="list-style-type: none"> • Sinterización FL • <i>Sinter-brazing</i>
	Fe-1,8Cr	Polvo Fe prealeado con Cr atomizado en agua Astaloy CrA®, Höganäs AB [1]	<ul style="list-style-type: none"> • Sinterización FL
	Fe-1,5Mo	Polvo Fe prealeado con Mo atomizado en agua Astaloy Mo®, Höganäs AB [1]	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Sinter-brazing</i>
	C	Grafito UF4 Kropfmühl	<ul style="list-style-type: none"> • Sinterización FL • <i>Sinter-brazing</i>
	Fe	Hierro forjado, Grado EFP	<ul style="list-style-type: none"> • Sinterización FL
SUSTRATOS DENSOS	FeC	Fe-0,5C Acero forjado, AISI 1055	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Sinter-brazing</i>
	316L	Fe-17Cr-10Ni-2Mo-1,4Mn Acero Inoxidable austenítico SAE-AISI 316L	<ul style="list-style-type: none"> • Sinterización FL
ADITIVOS	Ligante Orgánico	<i>HK-Binder</i> (C ₇ H ₁₆ O ₃), Höganäs AB T descomposición ~ 190 °C	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Sinter-brazing</i>

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Por otra parte, en la Tabla 3. 2, se etiquetan y describen las aleaciones en forma de polvo que darán lugar a la formación de fase líquida (FL) durante la sinterización. Como formadores de fase líquida, para sinterización en fase líquida y/o aleaciones de aporte en *sinter-brazing*, se emplean cuatro aleaciones diseñadas en este trabajo (llamadas A1, A2, A3 y A4), cobre (ampliamente utilizado como fase líquida transitoria en aceros de baja aleación sinterizados), y una aleación de aporte comercial para soldar aceros de baja aleación en atmósfera reductora, Ancorbraze®72 [2], a la que se hace referencia como AB72 en este estudio. El cobre y el AB72 han sido seleccionados como materiales de referencia para comparar su comportamiento con las composiciones diseñadas.

Tabla 3. 2. Formadores de Fase Líquida (FL).

NOMBRE	CARACTERÍSTICAS	FINALIDAD
A1		
A2	Aleaciones diseñadas en esta investigación	• Sinterización FL
A3		• <i>Sinter-brazing</i>
A4		
Cu	Cu165 ACuPowder Int. T líquido ~ 1083 °C	• Referencia resultados de sinterización con FL
AB72	Ancorbraze®72 [2] Hoeganaes Corporation Cu-Ni-Si-Mn-B T líquido ~ 980 °C	• Referencia resultados de <i>Sinter-brazing</i>

3.3 NUEVOS FORMADORES DE FASE LÍQUIDA: DISEÑO Y FABRICACIÓN

La obtención de las nuevas aleaciones formadoras de fase líquida representa uno de los hitos fundamentales de esta investigación. Para ello, se ha partido de cálculos termodinámicos mediante el *software* ThermoCalc® y, posteriormente, se ha realizado la validación experimental de los datos obtenidos.

1. Diseño de las nuevas aleaciones

El diseño de las nuevas fases líquidas se ha hecho mediante el programa termodinámico ThermoCalc®. Este permite simular diagramas de fase multi-componentes a partir de la combinación de propiedades termodinámicas conocidas de sistemas de 2 o 3 componentes [3-5]. En este caso, se empleará la base de datos SSOL5 incluida en el programa, ya que se partirá del sistema Cu-Fe, al que se añadirán otros elementos de aleación como Ni, Si, Mn.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

A partir de secciones verticales del diagrama de ternario, con las que se consigue la proyección lateral de las líneas univariantes de *líquidus*, se trabaja con diagramas Composición-Temperatura, de tal forma que se puedan seleccionar composiciones con una temperatura de *líquidus* inferior a la temperatura de sinterización más común en aceros de baja aleación (1120 °C) y con un rango de solidificación determinado. Además, se analiza la influencia de distintos elementos de aleación en la variación de la temperatura de *líquidus* y el rango de fusión.

Así mismo, es posible predecir con ThermoCalc® la solubilidad del hierro del sustrato en el líquido formado ($S_{Fe \rightarrow L}$), lo cual aporta información sobre el carácter disolutivo de la fase líquida y el grado de interacción entre las fases durante la sinterización. En este caso, se emplea la base de datos TCFE7, ya que se simulan diagramas de fase Fe-FL, siendo FL las distintas composiciones propuestas (A1, A2, A3 y A4).

II. Atomización

La atomización de los polvos de las aleaciones propuestas se ha realizado en la planta piloto de Höganäs AB (Suecia), partiendo de metales puros de cada elemento incluido en la composición y mediante un proceso de atomización en gas inerte (N_2). La Tabla 3.3 muestra los parámetros del proceso de atomización.

Tabla 3.3. Parámetros de la atomización de los polvos diseñados.

Atmósfera de Atomización	N_2
Gas Atomización	N_2
Presión del Gas	14 bar
Temperatura	1170 °C
Carga Inicial	12 kg
Cantidad de Polvo atomizado	10 kg

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se describen las distintas técnicas que se han empleado para la caracterización de los sistemas propuestos tras la atomización de los polvos, así como los diferentes ensayos llevados a cabo para estudiar el comportamiento de las fases líquidas diseñadas para sinterizar y soldar aceros.

I. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X se ha utilizado para identificar las distintas fases presentes en los polvos atomizados de las aleaciones diseñadas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Las medidas se han realizado en un difractómetro X'Pert (Philips) con radiación de Cu ($\lambda_{Cu}=1,5405 \text{ \AA}$), barriendo un ángulo 2θ entre 30° y 100° con un paso de $0,02^\circ$. El voltaje y la intensidad aplicados han sido 40 kV y 40 mA, respectivamente. Para indexar los difractogramas obtenidos, se han utilizado las fichas del programa PDFNIN y el software Philips X'Pert Graphics.

II. Tamaño de partícula

Se ha analizado la distribución de tamaño de partícula de los polvos atomizados, de acuerdo a la norma ISO 13320:2009 [6]. El analizador utilizado es el equipo MasterSizer 2000 (Malvern Instruments), con una unidad de medida en húmedo Scirocco 2000. Para realizar las medidas, el equipo emplea la difracción láser de ondas electromagnéticas según la teoría de Mie [7].

Dado que no todas las partículas de polvo analizadas presentan una forma redondeada, es necesario emplear el término “diámetro equivalente” para describir el tamaño. Con la técnica usada, dicho diámetro equivalente corresponde con el diámetro de una partícula esférica que tuviese una difracción láser equivalente a la de una partícula dada de la muestra. En esta investigación, se emplean los diámetros d_{10} , d_{50} y d_{90} , que representan el diámetro máximo para el 10, el 50 y el 90 % de las partículas de la distribución.

A partir de los resultados que arroja la distribución del tamaño de partícula, se decide tamizar los polvos por debajo de $100 \mu\text{m}$, siguiendo la norma MPIF 05:1985 [8], para evitar que la pequeña fracción de polvos más gruesos afecte al comportamiento de la fase líquida en experimentos posteriores.

III. Análisis Químico

Mediante análisis químico es posible evaluar el contenido en oxígeno y carbono presente en los polvos atomizados de las composiciones diseñadas, ya que dicho contenido influirá en los procesos de oxidación-reducción durante la formación de líquido en la sinterización.

El contenido en oxígeno se mide con un analizador LECO-TC500. Para ello, la muestra introducida se funde en una atmósfera de Helio, y el oxígeno gaseoso que desprende el material se combina en forma de CO y se cuantifica en un detector de infrarrojos.

Para medir el contenido en carbono, se emplea un equipo LECO-CS200 que detecta C por gasometría. La muestra se calienta en un horno de inducción bajo una corriente de oxígeno purificado que transporta los gases producidos a varias trampas: un convertidor catalítico de CO a CO₂, una de sulfuros y otra de polvos. Después, los gases pasan a un

analizador de CO₂ donde desplazan un cierto volumen de H₂SO₄ diluido. Cuando termina la combustión, los gases pasan a un recipiente con KOH en solución que absorbe CO₂. La diferencia de volumen de H₂SO₄ obtenida hace referencia a la cantidad de CO producido en la muestra.

IV. Densidad y Porosidad

La densidad de las probetas en verde y sinterizadas empleadas se ha calculado a partir del procedimiento de Arquímedes ($\rho_{\text{Arquímedes}}$), siguiendo la norma UNE-EN ISO 2738:2000 [9], y haciendo uso de una laca ($\rho_{\text{sellante}} = 1,2 \text{ g/cm}^3$) como sellante.

Para hallar la porosidad total que presenta el material, se hace uso de la Ecuación 1. Por otro lado, se pueden calcular también la porosidad cerrada y abierta de acuerdo con la Ecuación 2 y la Ecuación 3, respectivamente. Para ello, es necesario obtener previamente la densidad con un picnómetro de Helio (equipo AccuPyc 1330 V3.03), en el que el gas rellena la porosidad abierta del material.

$$P_{\text{total}}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Arquímedes}}}{\rho_{\text{teórica}}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

$$P_{\text{cerrada}}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Picnómetro}}}{\rho_{\text{teórica}}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

$$P_{\text{abierta}}(\%) = P_{\text{total}} - P_{\text{cerrada}} \quad \text{Ecuación 3}$$

V. Análisis térmico

El análisis térmico engloba una serie de técnicas que registran de forma continua el cambio de una magnitud física del material con respecto a la temperatura. A continuación, se detallan las técnicas de análisis térmico utilizadas en esta investigación.

a) Análisis Térmico Diferencial con Termogravimetría (DTA-TG)

El análisis térmico diferencial (DTA “*Differential Thermal Analysis*”) mide la diferencia de temperatura entre la muestra y una referencia que no experimenta cambios durante el rango de temperaturas de estudio. Por otro lado, la Termogravimetría (TG) permite registrar la evolución de la masa de la muestra durante el ciclo térmico. Ambas técnicas se combinan utilizando el equipo SETSYS Evolution (Bonsai Advance Technologies),

3. MATERIALES Y MÉTODOS

obteniendo la variación simultánea de ambos parámetros durante el ciclo térmico establecido.

Se han llevado a cabo ensayos DTA-TG con los polvos atomizados de las nuevas aleaciones, con el fin de detectar las temperaturas de *líquidus* y *sólidus*, así como los posibles cambios de fase, y verificar que no se produzca oxidación de las muestras por ganancia de masa durante el ciclo térmico. Los ensayos se han realizado en atmósfera inerte de Ar, calentando hasta 1400 °C, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. El ciclo térmico seguido para estos experimentos se muestra en la Figura 3. 2, junto con un esquema de cómo se ha hecho la interpretación de los resultados para el cálculo de temperaturas.

Tabla 3. 4. Probetas compactadas a 700 MPa y condiciones para dilatometría.

PROBETA (% PESO)	ρ_{VERDE} (g/cm ³)	CONDICIONES DEL ENSAYO
Fe-0,6C-2A1	7,3	
Fe-0,6C-2A2	7,3	➤ 1120 °C
Fe-0,6C-2A3	7,3	30 min
Fe-0,6C-2A4	7,3	10°C/min
Fe-0,6C-2Cu	7,4	➤ Ar ó
Fe-0,6C-2AB72	7,3	N ₂ -10H ₂
Fe-0,6C	7,3	

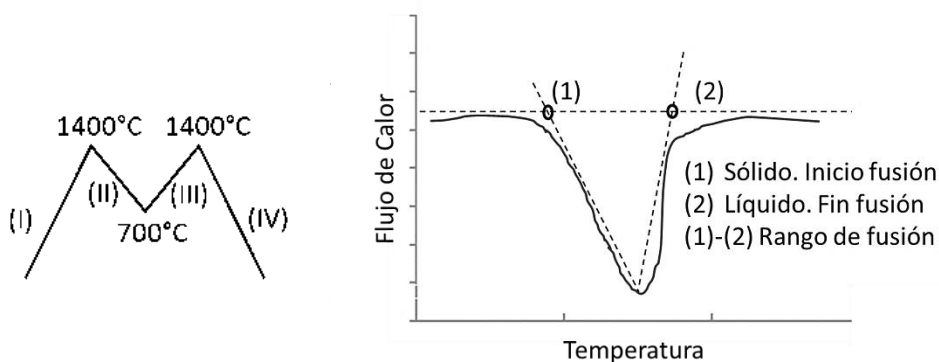


Figura 3. 2. Ciclo térmico en ensayos DTA-TG (izquierda) e interpretación de los resultados para el cálculo de temperaturas (derecha).

b) Dilatometría

El dilatómetro (Netzsch 402E) permite registrar las variaciones dimensionales asociadas a un ciclo térmico que experimenta la probeta analizada, la cual está en contacto con un palpador que monitoriza los cambios. En este caso, se compactaron probetas prismáticas de 28 mm x 5 mm x 5 mm en una prensa uniaxial de doble efecto a 700 MPa (estearato de Zn como lubricante en las paredes de la matriz), con composición Fe-0,6C-2FL (% peso), siendo FL el formador de fase líquida: A1, A2, A3, A4, Cu y AB72, los dos

3. MATERIALES Y MÉTODOS

últimos como referencia. Además, se ensayó una probeta Fe-0,6C, sin fase líquida, para establecer una comparativa con respecto a un acero simple que sinteriza en ausencia de fase líquida. Así, se pueden analizar los cambios dimensionales asociados a la formación de una fase líquida en probetas de acero. Los ensayos se llevan hasta 1120 °C a 10 °C/min, manteniendo 30 min en el tramo isoterma, en atmósfera inerte (Ar) y reductora (N₂-H₂). La Tabla 3. 4 muestra un resumen con las composiciones de las probetas ensayadas y las condiciones del experimento.

VI. Mojado e Infiltración de la fase líquida

En este apartado se explican los experimentos llevados a cabo para estudiar el comportamiento de la fase líquida formada. En primer lugar, se hace una simulación de la cinética existente entre líquido y sólido con el *software* DICTRA® (*Diffusion Controlled TRAnsformation*) y, posteriormente, se utiliza la técnica de la gota sésil [10] para llevar a cabo los ensayos de mojado e infiltración.

a) Simulación de la interacción líquido-sólido: DICTRA

DICTRA® [11] es un software que permite simular la cinética de interacción entre la fase líquida y el sólido (Fe puro), a partir de datos termodinámicos (base de datos TCFE7) y de movilidad (base de datos MOB2). El programa resuelve el problema cinético en la intercara líquido-sólido y permite predecir los procesos de difusión y disolución que pueden tener lugar durante la sinterización.

En la Figura 3. 3 se muestra un esquema del sistema simulado. Este corresponde a una celda cerrada con dos regiones de 50 µm cada una: líquido (A1, A2, A3 y A4) en la izquierda y sólido (Fe) en la derecha. Cada región presenta un mallado lineal de 25 puntos equidistantes y la posición inicial de la intercara se localiza en 50 µm. Se establece una temperatura del sistema de 1120 °C, para asegurar la presencia de líquido durante la simulación, la cual se ha llevado a cabo de 0 s a 1000 s, con el fin de predecir el movimiento de la intercara entre el líquido y el sólido. El comportamiento del líquido se conoce y se modeliza sólo para los primeros 15 minutos de su presencia, ya que se necesita muy poco tiempo para conocer su comportamiento y su evolución con el tiempo.

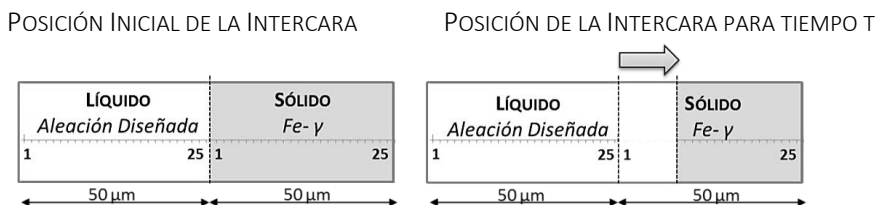


Figura 3. 3. Evolución de la posición de la intercara con el tiempo en un líquido disolutivo.

Una vez terminada la simulación (ver representación en Figura 3. 4), el gradiente de composición alrededor de la posición inicial de la intercara predice la difusión de elementos de aleación a través de ésta, y posibilita tener una previsión del carácter disolutivo del sistema.

b) Mojado e Infiltración

Para evaluar la mojabilidad y la capacidad de infiltración de la fase líquida, se emplea la técnica de la gota sésil [10], donde el formador de fase líquida se coloca sobre un sustrato sólido y cuando alcanza la temperatura de fusión forma una gota sobre la superficie sólida [12-15]. El equipo de medida (ver esquema en Figura 3. 5) (*Drop Shape Analysis System for High Temperatures*, Krüss) consiste en un horno de sinterización tubular que lleva acoplado en uno de sus extremos una cámara que permite monitorizar y grabar la evolución de la gota. La velocidad de adquisición es ajustable, seleccionando en este caso 12,5 fps (*frames per second*) para grabar una imagen cada 80 ms. El sustrato y el formador de gota se colocan sobre una bandeja de alúmina en el interior del horno, debajo de la cual se encuentra el termopar que registra la temperatura de la muestra.

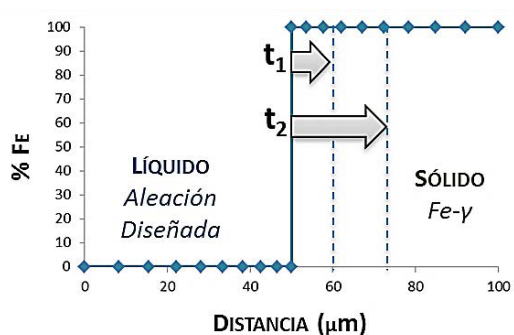


Figura 3. 4. Gradiente de composición alrededor de la posición inicial de la intercara L-S.

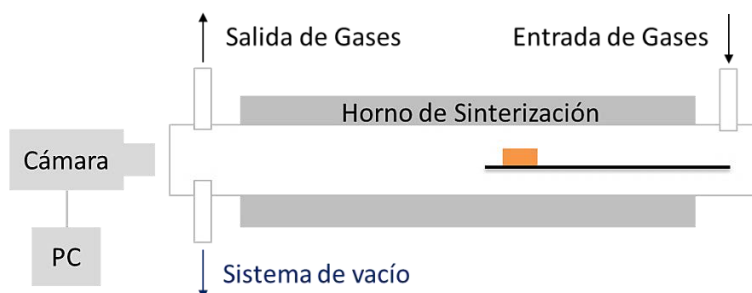


Figura 3. 5. Equipo de medida de la gota sésil a alta temperatura.

Antes de realizar los experimentos, es necesario acondicionar previamente la atmósfera. Para ello, se hace una purga con un sistema de vacío (10^{-1} mbar) para disminuir el contenido de oxígeno hasta alcanzar un punto de rocío entre $[-21\text{ }^{\circ}\text{C}, -19\text{ }^{\circ}\text{C}]$. Los ensayos de gota sésil tienen lugar en atmósfera reductora de $\text{N}_2\text{-}10\text{H}_2$ ($P \sim 1\text{ bar}$), calentando hasta $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Tanto los ensayos de mojado como de infiltración se realizan con las aleaciones diseñadas como formadores de gota. El polvo atomizado de estas aleaciones se funde en un horno de arco eléctrico en atmósfera de He, con el fin de obtener un lingote de cada una de ellas, que es cortado en trocitos de 40 mg aproximadamente, los cuales se lavan en un baño de ultrasonidos con etanol. En cuanto a los sustratos, en los ensayos de mojado se usan sustratos densos base Fe pulidos a espejo (Al_2O_3 0,3 μm) para eliminar la rugosidad superficial y las inclusiones que modifican la mojabilidad del sistema [16], mientras que en los de infiltración se utilizan sustratos de acero en verde ($P = 750$ MPa en prensa uniaxial de doble efecto con estearato de Zn).

Con las imágenes que se obtienen a lo largo del experimento, se obtiene la evolución del ángulo de contacto (θ) para el análisis de mojabilidad, y la velocidad de penetración del líquido en el caso de los ensayos de infiltración. El tratamiento de datos se hace con el *software Drop Shape Analysis DSA100*, mediante distintos ajustes matemáticos: método de la tangente, Young-Laplace, ajuste del círculo y método de la altura [17]. En esta investigación se ha empleado el método de la tangente para medir el ángulo de contacto y el método de la altura para medir la altura de la gota durante los ensayos de infiltración. En la Figura 3. 6 se muestra el ajuste que hace el programa para los dos casos.

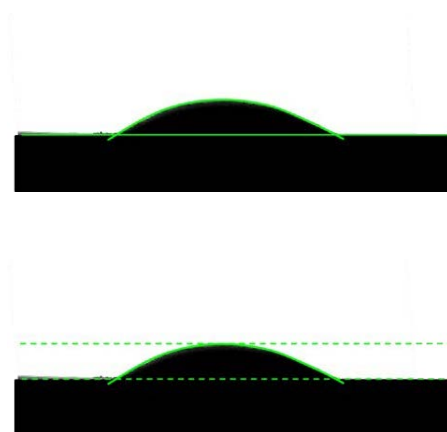


Figura 3. 6. Ajuste matemático para medir el ángulo de contacto (arriba) y la altura de la gota (abajo) con el software *Drop Shape Analysis DSA100*.

Además, se prepara metalográficamente (Al_2O_3 0,3 μm) la sección transversal de las probetas obtenidas, con el fin de analizar la intercara L-S y los fenómenos que puede ocurrir a través de ésta: difusión de elementos de aleación, formación de intermetálicos y disolución del sustrato.

La Tabla 3. 5 esquematiza las condiciones del experimento, los materiales empleados para ambos tipos de ensayos y el objeto de cada uno de ellos.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Tabla 3. 5. Mojado e Infiltración: Materiales y condiciones.

	GOTA	SUSTRATO	CARACTERÍSTICAS	CONDICIONES	OBJETIVO
MOJADO	A1 A2	Fe Fe-0,5C 316L	Densos Desbaste y Pulido (Al ₂ O ₃ 0,3 μm)	N ₂ -10H ₂ 1120 °C/min 5 °C/min	Ángulo de contacto (θ)
INFILTRACIÓN	A3 A4	Fe-0,6C	En verde P abierta = 5,1 % P = 750 MPa	T _R [-21 °C, -19 °C]	V infiltración (h _i /h _o)

A continuación, se explica en detalle la metodología seguida para calcular el ángulo de contacto y velocidad de infiltración.

A. ENSAYOS DE MOJADO SOBRE SUSTRATO DENSO

Los ensayos de mojado se han realizado con el objetivo de evaluar la mojabilidad de la fase líquida formada sobre una superficie sólida. De acuerdo con la Tabla 3. 5, se ha analizado la mojabilidad del líquido sobre distintos sustratos densos base Fe, evaluando la influencia que tienen tanto la presencia de agentes reductores en el sustrato (C añadido en forma de grafito), como de óxidos estables (óxido de Cr inherente al acero inoxidable) en el comportamiento a mojado del sistema.

Como se ha mencionado anteriormente, el análisis se ha realizado a partir de las imágenes tomadas durante el proceso. En la Figura 3. 7, se representa el ejemplo de una secuencia de imágenes donde se puede ver la formación y el esparcimiento de la gota, así como el ajuste matemático realizado para el cálculo del ángulo de contacto. Puesto que los formadores de gota funden en un rango de temperaturas y no en un único punto, es difícil establecer la diferencia entre la fusión del material y su esparcimiento en los primeros milisegundos [18, 19], complicando aún más los cálculos del ángulo de contacto. Es por ello por lo que el ángulo de contacto inicial se toma una vez la gota ha adquirido una forma redondeada.



Figura 3. 7. Procedimiento de medida del ángulo de contacto.

B. ENSAYOS DE INFILTRACIÓN SOBRE SUSTRATO POROSO

La capacidad de infiltración del líquido se ha evaluado sobre la mezcla habitual de sustratos en verde Fe-0,6C, con el fin de estudiar el efecto del C en la penetración del líquido en la red de poros.

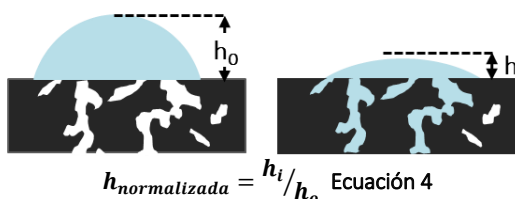


Figura 3. 8. Evolución de la altura de la gota a medida que infiltra el líquido en la red de poros.

La fase líquida formada infiltra en la porosidad abierta inherente a los compactos en verde, de tal manera que se mide la altura de la gota con el tiempo. Inicialmente, la gota presenta una altura h_0 , que va disminuyendo con el tiempo a medida que el líquido penetra en los poros (ver Figura 3. 8). Para representar la velocidad de infiltración, se emplea la altura de la gota normalizada, según la Ecuación 4, donde h_i representa la altura de la gota para un instante de tiempo dado.

VII. *Modificación de aceros sinterizados con formadores de fase líquida*

Para evaluar la capacidad de las fases líquidas diseñadas como aleaciones maestras en aceros sinterizados, se han compactado pastillas de 16 mm de diámetro en prensa uniaxial a 600 MPa, con composición Fe-0,6C-2A, donde A representa las aleaciones diseñadas A2, A3 y A4 (con partículas inferiores a 45 μm). El tamaño de partícula seleccionado corresponde con polvos lo más finos posible, para asegurar que la fase líquida que se produce es de carácter transitorio, evitando así grandes distorsiones dimensionales y reduciendo el tamaño de los poros secundarios que deja la aleación maestra [20, 21].

Se han empleado dos calidades de polvo de Fe distintas para realizar los estudios de sinterabilidad en presencia de una fase líquida: Fe atomizado en agua (ASC 100.29) y polvo de Fe prealeado con 1.8% Cr (Astaloy CrA®). En la Tabla 3. 6 se muestran las características de todas las probetas ensayadas, así como las condiciones de sinterización. Posteriormente, las probetas han sido preparadas por desbaste y pulido con Al_2O_3 (0,3 μm) para inspección microscópica.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Tabla 3. 6. Aceros sinterizados modificados.

COMPOSICIÓN (% PESO)	PREPARACIÓN	SINTERIZACIÓN
Fe-0,6C-2A2		
Fe-0,6C-2A3	600 MPa Uniaxial Estearato de Zn	1120 °C
Fe-0,6C-2A4		5 °C/min
(Fe-1,8Cr)-0,6C-2A2		30 min
(Fe-1,8Cr)-0,6C-2A3		N ₂ -10H ₂
(Fe-1,8Cr)-0,6C-2A4		

VIII. Ensayos de soldadura por Sinter-Brazing

Para evaluar la capacidad de las nuevas aleaciones diseñadas como material de relleno para soldar aceros sinterizados en atmósfera reductora (N₂-10H₂) mediante la técnica *sinter-brazing* (sinterización + soldadura simultánea), se ha realizado el experimento detallado a continuación. Se ha analizado la soldabilidad de la aleación A4 tanto en aceros sinterizados (sustratos Fe-C, Fe-1,5Mo-C, Fe-C-Cu), así como entre sustratos de materiales disimilares (Fe-C pulvimetalúrgico y Fe-C obtenido por colada), comparando su comportamiento con la aleación comercial AB72. La aleación A4 ha sido la única seleccionada al ser la que posee las características más apropiadas para actuar como aleación de aporte, como se explica posteriormente en el Capítulo 4.

Se han utilizado dos configuraciones distintas de los sustratos de acero susceptibles de ser soldados, y de la posición inicial del material de relleno en forma de pasta, tal y como se muestra en la Figura 3. 9 [22]. La primera de ellas consiste en dos discos de acero de 25 mm de diámetro, y el superior presenta también un agujero de 6 mm donde se coloca la pasta para soldar. En este caso, como se muestra en el esquema de la imagen anteriormente mencionada, el material funde y, por capilaridad, penetra en la cavidad de unión y se esparce. En el segundo diseño, dos discos de acero de 16 mm se colocan uno encima de otro con el material de relleno entre ellos. En este caso, la posición inicial del relleno coincide con la posición del cordón de soldadura obtenido.

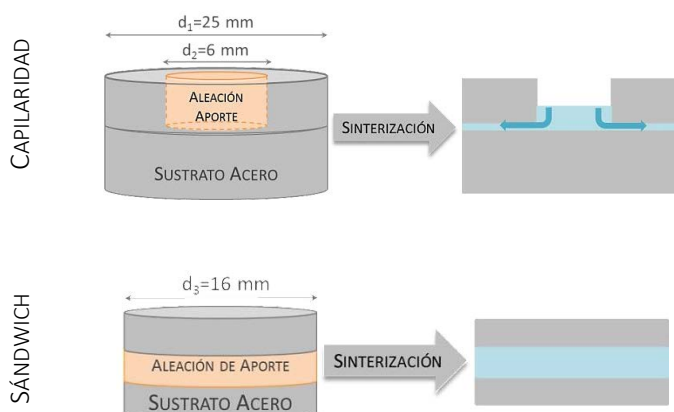


Figura 3. 9. Disposición de los sustratos de acero y material de relleno.

Después, se ha preparado metalográficamente la sección transversal de las probetas (Al_2O_3 $0,3 \mu\text{m}$) para examinar la unión mediante microscopía. Con ello, se observa la morfología del cordón de soldadura, así como el comportamiento de la fase líquida, analizando las distancias de infiltración y erosión por análisis de imagen (ImageJ®). La infiltración se define como la distancia que penetra la fase líquida a través de la red de poros del sustrato por efecto de capilaridad, y la erosión como la distancia de disolución del sustrato por parte del líquido debido al efecto Marangoni. Ambos conceptos se muestran gráficamente en la Figura 3. 10.

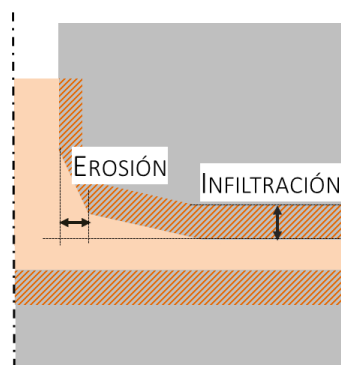


Figura 3. 10. Distancias de infiltración y erosión por presencia de la fase líquida.

La Tabla 3. 7 recoge los materiales empleados, tanto de los sustratos como del material de relleno, y las condiciones de sinterización. La aleación de aporte se emplea en forma de pasta, tal y como se hace en la industria, y esta pasta se obtienen al mezclar el polvo de la aleación de aporte con un ligante orgánico.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Tabla 3. 7. Materiales y condiciones de sinterización para los ensayos de *sinter-brazing*.

ALEACIÓN DE APORTE (% PESO)	SUSTRATO (ρ_{VERDE} (g/cm ³))	PROCESADO	CONFIGURACIÓN	SINTERIZACIÓN
<u>Pasta:</u> A4/AB72 + 10 ligante orgánico	Fe-0,6C (7,4)	600 MPa	• Capilaridad	1120 °C
		Estearato Zn	• Sándwich	5 °C/min
	Fe-1,5Mo-0,6C (7,3)	Uniaxial	• Sándwich	30 min
	Fe-0,6C-2Cu (7,4)			N ₂ -10H ₂
	Fe-0,5C (denso)	Colada	• Sándwich	

IX. Microscopía

El análisis de la microestructura de los polvos de partida de las aleaciones diseñadas y de las probetas de acero se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica (LOM, “*Light Optical Microscopy*”) y electrónica de barrido (SEM, “*Scanning Electron Microscopy*”). Como agentes de ataque para revelar la microestructura, se han utilizado los recogidos en la Tabla 3. 8. Cabe mencionar que se han empleado Nital y Picral para revelar los microconstituyentes típicos del acero, mientras que el ataque a base de FeCl₃ se ha usado para atacar los polvos diseñados, ya que estos son base Cu.

Tabla 3. 8. Agentes de ataque utilizados para la caracterización microestructural.

NOMBRE	COMPOSICIÓN	CARACTERÍSTICAS
Nital 1% [23, 24]	1 mL HNO ₃ 99 mL etanol	Revela los bordes de grano de la ferrita
Picral 4% [23, 24]	4 g ácido pícrico 100 mL etanol	Crea contraste entre perlita y bainita, y entre martensita y bainita inferior
Geard #1 [25]	5 g FeCl ₃ 2 mL HCl 95 mL etanol	Revela los bordes de grano en aleaciones de Cu

Para la caracterización de la microestructura por microscopía óptica, se ha hecho uso del microscopio Olympus GX-71 y el programa *Olympus Stream Image Analysis Software*. Por otro lado, la inspección con SEM permite observar morfología (electrones secundarios) y topografía (electrones retrodispersados) de la muestra analizada, y se ha realizado con un equipo Philips XL-30, que tiene acoplado una sonda Philips EDAX-DX4. Esta sonda permite analizar la emisión de rayos X que provienen de la muestra, la cual proporciona información semicuantitativa de la composición de un punto o área de la probeta analizada.

X. *Propiedades Mecánicas*

Para evaluar las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados modificados con aleaciones maestras y de los cordones de soldadura resultantes, se han realizado ensayos de microdureza. Por otro lado, se han realizado ensayos de tracción convencionales para evaluar la modificación de aceros sinterizados que contienen las aleaciones formadoras de fase líquida y para estudiar la resistencia de las uniones ensayos de cizalla por tracción. A continuación, se explican detenidamente.

a) *Microdureza*

Se han realizado medidas de microdureza Vickers $HV_{0,1}$ atendiendo a la norma ISO 4498:2010 [26]. Se ha empleado un equipo Zwick Roell Indentec modelo ZHV μ , que permite realizar microindentación en áreas pequeñas y concretas de la probeta, aplicando en este caso una carga de 100 g durante 10 s. Para asegurar una indentación bien definida y que el valor de dureza sea correcto, se requiere una correcta preparación de la superficie de medida mediante desbaste y pulido (Al_2O_3 0,3 μm).

b) *Ensayos de tracción convencional*

Los ensayos de tracción se han realizado en probetas sinterizadas (a 1120 °C durante 30 min y a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min) en atmósfera reductora (N_2 -10 H_2) con composición Fe-0,6C-2A (% en peso), representando A las aleaciones A2, A3 y A4, con el fin de evaluar el efecto de dichos formadores de fase líquida en la resistencia del acero. Las probetas fueron previamente compactadas a 600 MPa con forma de “hueso de perro”, de acuerdo con la norma ASTM Standards E8/E8M-16a [27]. Los ensayos de tracción se llevan a cabo a temperatura ambiente atendiendo a las normas UNE-EN 10002-1:2002 [28] e ISO 2740:2009 [29], en una máquina universal Microtest®, con una célula de carga de 200 kN y aplicando una velocidad de 2 mm/min.

c) *Ensayos de cizalla por tracción*

El ensayo más característico para evaluar las propiedades mecánicas de uniones, es el llamado ensayo de cizalla por tracción, de acuerdo a la norma *American Welding Society standard* C3.2M/C3.2:2008 [30]. Para analizar la resistencia de la unión obtenida por *sinter-brazing*, se utiliza el esquema mostrado en la Figura 3. 11. Se han compactado (600 MPa) dos probetas de acero Fe-0,6C ($\rho_{\text{verde}} = 7,3 \text{ g/cm}^3$), que han sido sinterizadas y soldadas simultáneamente con pasta de A4 y AB72 (1120 °C, 30 min, 5 °C/min) en atmósfera reductora (N_2 -10 H_2).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

La longitud de solape (L_o) escogida es de 6 mm, de acuerdo con [31], puesto que debe ser tres veces el espesor mínimo de las partes unir. De lo contrario, si la longitud de soldadura es menor, el patrón de cargas será más uniforme a lo largo del solape, pero al mismo tiempo disminuye la resistencia de unión. Por otro lado, si L_o fuera mayor a tres veces el espesor, entonces se produciría concentración de tensiones en el borde de la unión.

Al no tener una distribución de tensiones homogénea en la zona de solape, se obtiene el valor medio de la carga aplicada sobre la unión y no la carga de rotura del cordón. La excentricidad axial de este ensayo de acuerdo con la norma genera además un estado de tensiones de tracción (pelado), las cuales se concentran en los bordes de la zona solapada. Las tensiones de pelado constituyen un factor fundamental en la fractura de estas uniones, ya que favorece la nucleación y crecimiento de grietas [32, 33]. Para realizar estos experimentos, se ha empleado una máquina universal Microtest®, con una célula de carga de 20 kN y aplicando una velocidad de 2 mm/min.

Tras la rotura de las probetas, se han analizado por SEM la superficie de fractura y la sección longitudinal a la carga aplicada en torno a la unión, con el fin de determinar los mecanismos de fractura y la nucleación y propagación de grietas.

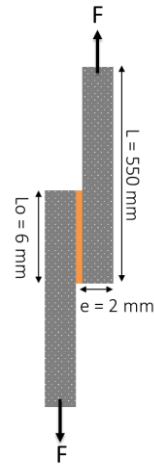


Figura 3. 11. Esquema de las probetas para ensayos de cizalla por tracción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Höganäs Iron and Steel Powders for Sintered Components*. 2002: Höganäs AB.
2. Hoeganaes, *Ancorbraze 72 0715-ANCORBRAZE 72-DASP-2 datasheet*. 2015.
3. Andersson, J.O., Helander, T., Höglund, L., Shi, P., Sundman, B., Calphad, 2002. **26**(2): p. 273-312.
4. Lukas, H., Fries, S. G., Sundman, B., *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. 2007: Cambridge.
5. Miodownik, A.P., Buschow, K. H. J., Robert, W. C., Merton, C. F., Bernard, I., Edward, J. K., Subhash, M., Patrick, V., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001, Oxford: Elsevier.
6. ISO13320:2009, *Particle size analysis. Laser diffraction methods*. 2009.
7. Mie, G., *Annalen der Physik*, 1908. **25**: p. 377.
8. MPIF05:1985, *Determination of sieve analysis of metal powders*. 1985.
9. UNE-EN-ISO2738:2000, *Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido de aceite y porosidad abierta*. 2000.
10. Aldrich, R.G., Keller, D.V., *A sessile drop study of liquid-solid adhesion for system indium (1) - aluminum using ultrahigh vacuum techniques*. *Journal of Physics Chemistry*, 1968. **72**(4): p. 1092.
11. *Diffusion module (DICTRA)*. ThermoCalc, 2017 [consulta 20-09-2017]. Disponible en: www.thermocalc.com.
12. Eustathopoulos, N., Sobczak, N., Passerone, A., Nogi, K., *Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature*. *Journal of Materials Science*, 2005. **40**(9-10): p. 2271-2280.
13. Sobczak, N., Kudyba, A., Nowak, R., Radziwill, W., Pietrzak, K., *Factors affecting wettability and bond strength of solder joint couples*. *Pure and applied chemistry*, 2007. **79**(10): p. 1755-1769.
14. Sobczak, N., Singh, M., Asthana, R., *High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems - Some methodological issues*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2005. **9**(4-5): p. 241-253.
15. Eustathopoulos, N., Nicholas, M. G., Drevet, B., *Wettability at high temperatures*, in *Pergamon Materials Series*. 1999.
16. Savov, L., Heller, H. P., Janke, D., *Wettability of solids by molten metals and alloys*. *Metallwissenschaft und Technik*, 1997. **51**(9): p. 475-485.
17. *Drop Shape Analyzer - DSA100*. Krüss, 2017 [consulta 21-09-2017]. Disponible en: www.kruss.de.
18. Kozlova, O., Voytovych, R., Protsenko, P., Eustathopoulos, N., *Non-reactive versus dissolutive wetting of Ag-Cu alloys on Cu substrates*. *Journal of Materials Science*, 2010. **45**(8): p. 2099-2105.
19. Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M., *Study of high temperature wetting and infiltration for optimizing liquid phase sintering in low alloy steels*. *International Journal of Powder Metallurgy*, 2012. **55**(3): p. 180-190.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

20. Bernardo, E., *Optimización de fases líquidas para la sinterización de aceros: efecto en la microestructura y comportamiento dimensional*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2014, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
21. German, R.M., Suri, P., Park, S. J., *Review: liquid phase sintering*. Journal of Material Science, 2009. **44**: p. 1-39.
22. Eustathopoulos, N., Hodaj, F., Kozlova, O., *The wetting process in brazing*, in *Advances in Brazing*, D. Sekulic, Editor. 2013, Woodhead Publishing University of Kentucky, USA.
23. *Höganäs Handbook for sintered components*. 2007: Höganäs AB.
24. *ASM Metals Handbook*. 2004: ASM International.
25. *Handbook of Metal Etchants*, ed. P. Walker, Tarn, W. H. 1991, USA: CRC Press LLC.
26. *ISO 4498:2010 Sintered metal materials, excluding hardmetals. Determination of apparent hardness and microhardness*. 2010.
27. ASTM, *ASTM E8 / E8M-16a, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. 2016.
28. *UNE-EN 10002-1:2002 Materiales metálicos. Ensayos de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente*. 2002.
29. *ISO 2740:2009 Sintered metal materials, excluding hardmetals. Tensile test pieces*. 2009.
30. *AWS standard C3.2M/C3.2:2008, Standard Method for Evaluating the Strength of Brazed Joints*. 2008.
31. Firouzbakht, M., *Sinter-brazing of PM components*, in *Master Thesis in Metal Forming and Surface Technology*. 2013, Högsolan Dalarna.
32. Craymer, K., *Development and Evaluation of Brazed Joints for a plate microchannel heat exchanger*, in *Materials Science and Engineering*. 2011, Case Western Reserve University.
33. *AWS Committee: Brazing Manual*. 1963, New York: American Welding Society.

4

Diseño de Nuevas Aleaciones

4.1 Diseño de Nuevas Aleaciones Formadoras de Fase Líquida para Aceros de Baja Aleación Sinterizados	62
I. Estudio termodinámico del sistema Cu-Fe.....	63
II. Criterios de selección de nuevas fases líquidas.....	67
4.2 Caracterización de Polvos Atomizados	69
4.3 Interacción del Sistema Líquido-Sólido.....	70
I. Estudio Cinético del Sistema Líquido-Sólido.....	70
II. Estudios de Mojado	72
III. Estudios de Infiltración	80
4.4 Estabilidad Dimensional.....	82
4.5 Selección de Composiciones por Aplicación: Sinterización con Fase Líquida vs. Sinter-Brazing	87
4.6 Conclusiones Parciales	90
Referencias Bibliográficas	92

En este capítulo se desarrolla el diseño de las nuevas composiciones formadoras de fase líquida con posible aplicación en el campo de los aceros de baja aleación sinterizados, siendo uno de los puntos clave de este trabajo de investigación. Para ello, se realizan cálculos termodinámicos con la herramienta ThermoCalc®, obteniendo distintas posibles aleaciones candidatas del sistema Cu-Fe, que cumplen unos determinados requisitos en cuanto a propiedades químicas, rangos de solidificación, intersolubilidad y otras que pueden ser determinantes para la finalidad perseguida. Después, es necesaria la validación experimental de las características de la fase líquida formada, así como conocer su interacción con el sólido. Por lo tanto, este capítulo se divide en los dos apartados que se describen a continuación:

- I. **Estudio termodinámico** del sistema de aleación Cu-Fe, al que se añaden otros elementos, como Ni, Si y Mn. Cálculo de la temperatura de *liquidus* y del rango de solidificación.
- II. **Comportamiento de la fase líquida:** Se evalúa la interacción existente entre líquido y sólido, mediante ensayos de mojado e infiltración, así como el comportamiento dimensional del líquido.

4.1 DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES FORMADORAS DE FASE LÍQUIDA PARA ACEROS DE BAJA ALEACIÓN SINTERIZADOS

Esta investigación tiene como objetivo el diseño de nuevos sistemas de aleación, con capacidad de formar una fase líquida durante el proceso de sinterización, persiguiendo dos fines:

- I. Promover la formación de una fase líquida durante la sinterización, para favorecer la distribución de elementos de aleación y mejorar la densificación final del material.
- II. Validar las aleaciones obtenidas como aleaciones de aporte para unir aceros a partir de la técnica de soldadura denominada sinter-brazing, mediante la cual se sinterizan los sustratos en verde que se desean unir a la vez que se produce la soldadura, al formar la aleación de aporte una fase líquida durante el proceso.

Así, las características que debe tener la fase líquida diseñada se enumeran a continuación:

1. Temperatura de *liquidus* inferior a la temperatura de sinterización más común en aceros sinterizados de baja aleación (1120 °C).
2. Rango de solidificación estrecho (ΔT), para controlar la distorsión dimensional y la posible infiltración excesiva en la red de poros de los sustratos.
3. Control del carácter disolutivo de la fase líquida para evitar la erosión excesiva del sólido.
4. Compatibilidad con una atmósfera de sinterización reductora (N_2-H_2).

A partir de todas las premisas mencionadas anteriormente, se considera el sistema Cu-Fe como punto de partida. El cobre se selecciona debido a la buena capacidad de mojado de su fase líquida en condiciones reductoras [1-4], y el hierro para mejorar la solubilidad con el material base [2-5]. Además, se incorporan otros elementos para modificar alguna cualidad de la fase líquida. El Ni para alear el sustrato base e incrementar las propiedades mecánicas, el Si y/o Mn para disminuir el punto de fusión y fomentar la reducción de óxidos por la reacción metalotérmica que se facilitaría con ellos [2, 4, 5].

La presencia de elementos con elevada afinidad por el oxígeno, como son el Si y el Mn en este caso, se ve limitada en la pulvimetalurgia, ya que tienden a formar óxidos de alta estabilidad que se interponen en el desarrollo de los cuellos de sinterización y como consecuencia reducen las propiedades mecánicas, así como la ductilidad [6-8]. Sin embargo, en forma de aleación maestra y en combinación con otros elementos con

menor avidez por el oxígeno, la actividad de estos elementos disminuye, evitando así los problemas relacionados con la oxidación. Además, distintos autores [1, 6, 9] han demostrado que la incorporación de elementos con alta sensibilidad por el oxígeno presenta también ventajas, como es la mejora de la mojabilidad de fases líquidas que contienen este tipo de aleantes, ya que se produce una transferencia de oxígeno, limpiando las superficies de hierro y promoviendo la interacción líquido-sólido [10-13]. Por otro lado, distintos estudios muestran [6, 14] que en el caso del Mn, elemento con una alta capacidad de sublimación, si éste se encuentra formando una solución sólida, su presión de vapor disminuye notablemente evitando pérdidas significativas durante la sinterización [15].

Cabe destacar que, a pesar de que el boro es un elemento que confiere excelente mojabilidad [16, 17] y que en la literatura se encuentra presente en una gran variedad de fases líquidas con distintas aplicaciones en el campo de los aceros sinterizados [16, 18], éste se ha excluido del diseño del nuevo sistema de aleación para evitar la formación de fases excesivamente frágiles y zonas de alta templeabilidad [19].

1. Estudio termodinámico del sistema Cu-Fe

En base a los estudios que se recogen en el Anexo 1 acerca de ThermoCalc® y las distintas bases de datos disponibles y susceptibles de ser utilizadas, se ha decidido seleccionar la base de datos SSOL5 (base de datos universal para soluciones sólidas) para obtener los diagramas Composición-Temperatura de esta investigación. En cuanto a las fases que se marcan en los diagramas obtenidos, éstas se han obtenido a partir de la información disponible de sistemas binarios ya conocidos [7].

A partir del diagrama de fases de un sistema ternario, es posible obtener proyecciones verticales de dicho diagrama, con las que se consigue ver la sección lateral de las líneas univariantes de *liquidus*, tanto en diagramas composición-composición, como en diagramas composición-temperatura (ver Figura 4. 1). En este caso, se trabaja con diagramas de composición-temperatura con el objetivo de poder seleccionar composiciones que cumplan los requisitos térmicos establecidos: temperatura de fusión inferior a la de sinterización de aceros de baja aleación (1120 °C) y un rango de solidificación estrecho. Si el diagrama obtenido muestra puntos eutécticos por debajo de 1120 °C, se elige la composición de aquellos puntos, puesto que la formación del líquido y su posterior solidificación ocurren a una misma temperatura y, con ello, se evitan problemas de segregación y formación de precipitados frágiles.

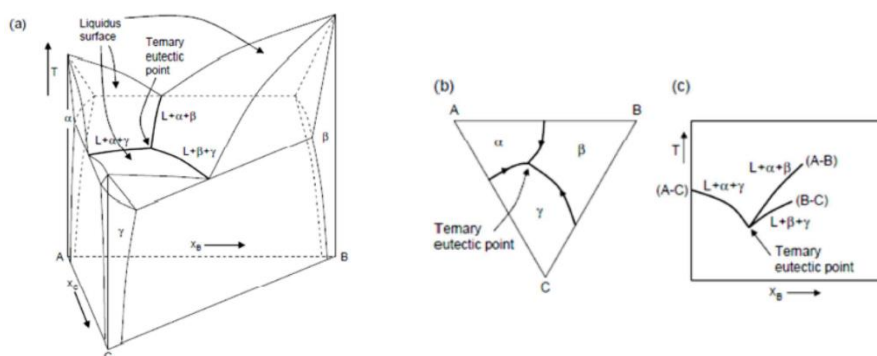


Figura 4. 1. (a) Diagrama de fases de un sistema ternario, (b) proyección de las líneas univariantes de *líquidus* en un diagrama composición-composición y (c) en un diagrama temperatura-composición [20].

La Figura 4. 2 muestra el diagrama de fases en equilibrio del sistema de partida Cu-Fe, donde se puede observar que, para un contenido en Fe menor al 3 % en peso, la temperatura de fusión (1080 °C aproximadamente) es inferior a 1120 °C y el rango de solidificación muy estrecho ($T_{\text{líquidus}} - T_{\text{sólidos}} \sim 5^\circ\text{C}$), lo cual cumple con el criterio térmico establecido.

Al incorporar Si al sistema, se analiza la disminución del punto de fusión de la aleación. Efectivamente, como se observa en la Figura 4. 3, la temperatura de *líquidus* es inferior a 1120 °C, siendo ésta cada vez menor cuanto más se aumenta el contenido en Si, pero acotando más la zona de trabajo posible, puesto que disminuye el contenido en Fe presente en el sistema. Para la temperatura de sinterización, la solubilidad de Si en Fe varía del 3% al 1 % en peso. Por otro lado, el rango de solidificación va en aumento a medida que aumenta el contenido en Si: para un contenido en Si del 1 % en peso, el rango de solidificación es de 20 °C y, al aumentar el contenido en Si a un 4 % en peso, el rango de solidificación pasa a ser de 80 °C.

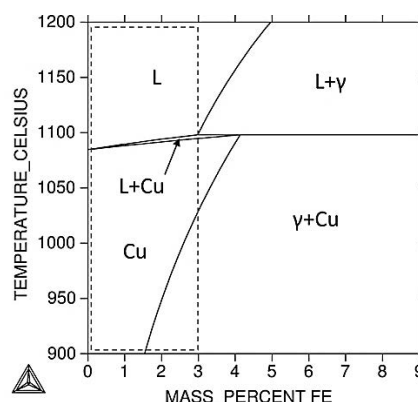


Figura 4. 2. Diagrama de fases del sistema Cu-Fe.

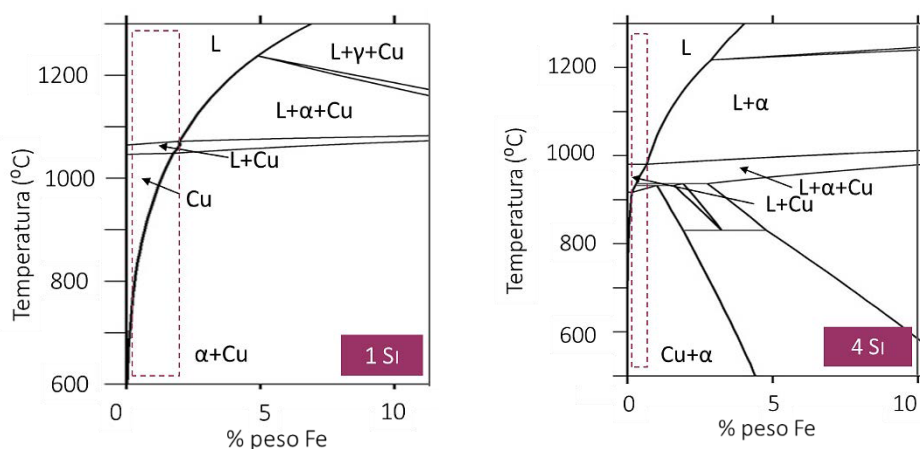


Figura 4. 3. Efecto del Si sobre el Sistema Cu-Fe. Izquierda: 1 % Si, derecha: 4 % Si (% en peso).

Partiendo del sistema Cu-Fe-Si, se incorpora Niⁱ en el sistema con el fin de aportar elementos de aleación que contribuyan a mejorar el rendimiento del producto final. Tras simular el sistema Cu-Fe-Si-Ni, se obtiene que el contenido en Ni no debe ser mayor de 5 %, para mantener el requisito de la temperatura de *liquidus* por debajo de 1120 °C. En la Figura 4. 4 (izquierda) se puede ver el diagrama de fases para el sistema Cu-Fe-2Si-5Ni, el cual forma una fase líquida a 1070 °C y funde en un rango de 40 °C.

La única manera de poder incorporar un mayor contenido en Ni es elevar el contenido en Si, para mantener el punto de fusión por debajo de los 1120 °C. Con esta estrategia se podrían considerar composiciones con 30 % de Ni, 12 % de Si y mantener el Fe entre 20 % y el 30 %. Sin embargo, interesa seleccionar una composición en torno al punto de menor temperatura de fusión y con un intervalo de solidificación más estrecho, es decir, en torno al punto eutéctico que aparece (25 % en peso de Fe). La Figura 4. 4 (derecha) muestra el diagrama seleccionado, con el menor contenido posible en Si para contrarrestar el aumento de temperaturas asociado al Ni, en el cual existen composiciones con una temperatura de *liquidus* inferior a la máxima establecida como requisito.

ⁱ El sistema de aleación Cu-Fe-Ni no se ha considerado, ya que níquel presenta un alto punto de fusión, por lo tanto, la fase líquida no se formaría durante la sinterización.

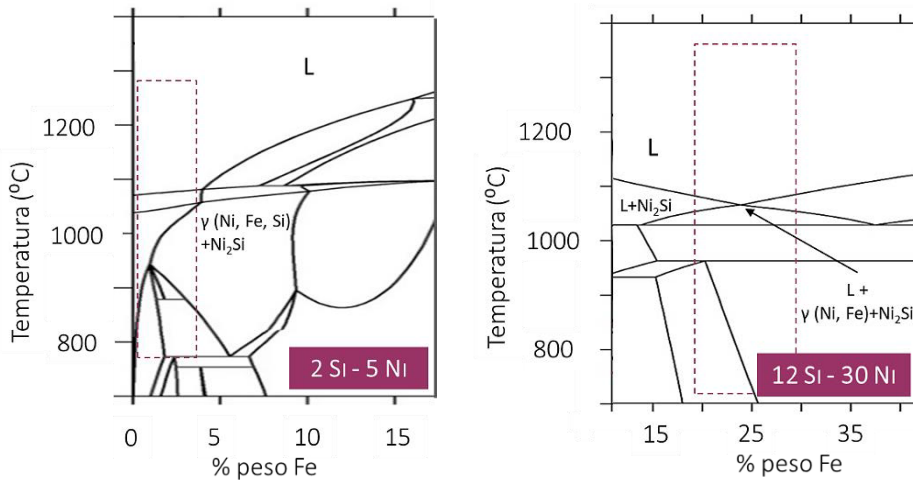


Figura 4. 4. Diagrama de fases del sistema de aleación Cu-Fe-2Si-5Ni (izquierda) y Cu-Fe-12Si-30Ni (derecha).

Como se aprecia en los dos diagramas de la Figura 4. 4, el *software* de simulación termodinámico predice la formación de intermetálicos (Ni_2Si). Sin embargo, inicialmente no se descartará ninguna de estas aleaciones, aunque la aparición de intermetálicos, en un principio, puedan influenciar negativamente las propiedades mecánicas del acero o en las del cordón de soldadura, ya que primero se debe comprobar por rayos X que realmente se formen dichos intermetálicos, y el efecto positivo o negativo que puedan causar en la interacción líquido-sólido [21, 22].

Por otro lado, se ha analizado la influencia de Mn en el diagrama de fases, ya que este elemento resulta interesante porque disminuye el punto de fusión del sistema y colabora en la reducción de óxidos de hierro por reacción metalotérmica. Partiendo del sistema Cu-Fe-1Si, se ha obtenido que, añadiendo hasta un 10 % en peso de Mn, es posible reducir la temperatura de *liquidus* por debajo de 1000 °C. Así, se ha calculado el diagrama mostrado en la Figura 4. 5.

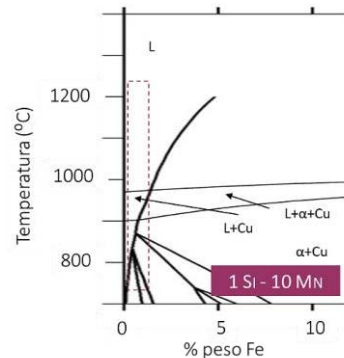


Figura 4. 5. Sistema Cu-Fe-1Si-10Mn.

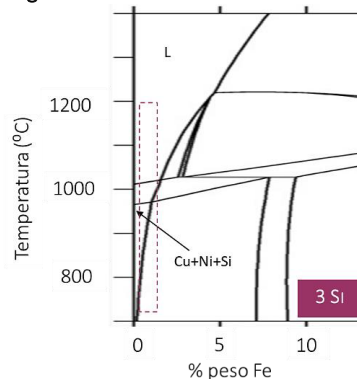


Figura 4. 6. Sistema de aleación Cu-Ni-Si.

Finalmente, se ha decidido evaluar la posibilidad de eliminar el hierro de la composición y se ha analizado el sistema de aleación Cu-Ni-Si, extensamente estudiado como aleación maestra [9], pero con suficiente potencial por las propiedades de la fase líquida formada para considerarlo en el diseño de nuevas aleaciones para soldar aceros por *sinter-brazing*. El diagrama composición-temperatura obtenido se muestra en la Figura 4. 6.

Todos los sistemas de aleación considerados en el desarrollo de este capítulo presentan unas características térmicas adecuadas, para las aplicaciones finales basadas en esta investigación y valores similares, en cuanto a temperatura de fusión y rango de solidificación, obtenidos en estudios previos sobre fases líquidas para la sinterización de aceros de baja aleación [6, 9].

II. Criterios de selección de nuevas fases líquidas

A partir de los sistemas simulados, se ha hecho una selección preliminar de posibles aleaciones candidatas, para lo que se han tenido en cuenta los parámetros descritos a continuación.

- Formación de Fase Líquida

Las composiciones diseñadas deben dar lugar a una fase líquida, tanto si se trata para sinterización con fase líquida, como en el caso de soldadura por *sinter-brazing*. Es por ello por lo que se eligen aleaciones con una baja temperatura de *líquidus*, inferior a 1120 °C. Además, se buscan composiciones eutécticas o con un rango de solidificación estrecho. Estudios previos [6, 8, 9, 14, 23-26] han demostrado que un rango de solidificación estrecho permite controlar la cantidad de líquido formado y, en consecuencia, la infiltración y las variaciones dimensionales. En el caso contrario, es necesario un sobrecalentamiento con respecto a la temperatura a la que se forma el primer líquido, para que la aleación se funda por completo. Como se parte de un estado de no equilibrio, durante el mencionado sobrecalentamiento existirían fenómenos de difusión y solución-precipitación, como consecuencia de la interacción del líquido que se va formando con el resto de las componentes de la aleación, modificando a su vez la composición del líquido, su fluidez y la cantidad que se forma. Por lo tanto, rangos de solidificación anchos suponen que no se forme la suficiente cantidad de líquido, que éste no tenga suficiente fluidez para distribuirse o que no esté presente el tiempo suficiente para activar la difusión.

- Solubilidad entre las fases

Esta variable determina la interacción entre fases líquida y sólida durante la sinterización. Influye en la cantidad de líquido formado, el grado de disolución y los cambios de composición de las fases presentes. En el caso de sistemas con hierro, estos presentan una condición de intersolubilidad entre líquido y sólido diferente de la condición de solubilidad unipolar ideal de otros sistemas sinterizados con fase líquida permanente, complicando así el control dimensional y la densificación [27-31]. Es por ello por lo que, en el desarrollo de nuevas fases líquidas, la solubilidad entre fases juega un papel fundamental, ya que definirá la interacción entre fases y la capacidad disolutiva del líquido formado. Para ello, se define la solubilidad del hierro en el líquido ($S_{Fe \rightarrow L}$), es decir la cantidad de Fe que el líquido es capaz de disolver a una temperatura dada. Dicha solubilidad se calcula con ThermoCalc® (base de datos TCFE7) a partir del diagrama de fases pseudo-binario del sistema Fe-Ai, representando Ai la composición de las distintas aleaciones diseñadas. La Figura 4. 7 muestra un esquema de cómo se calcula $S_{Fe \rightarrow L}$ a partir de la temperatura de sinterización.

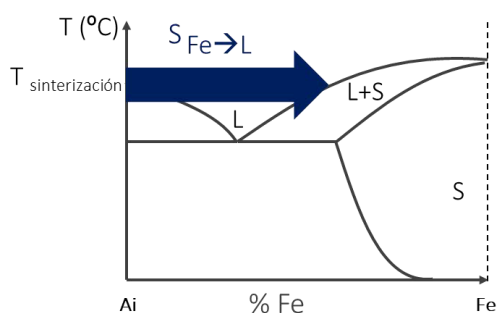


Figura 4. 7. Cálculo de la solubilidad de hierro en el líquido: $S_{Fe \rightarrow L}$.

Considerando estos dos criterios, se han seleccionado las composiciones que se encuentran en la Tabla 4. 1, propuestas según la T_{liquidus} , rango de solidificación (ΔT) y $S_{Fe \rightarrow L}$. Además, se han remarcado en la misma tabla las cuatro aleaciones (A1, A2, A3 y A4) que finalmente serán consideradas como potenciales fases líquidas con múltiples aplicaciones, y que serán las cuatro aleaciones analizadas de aquí en adelante. Cabe mencionar que, para la selección de las cuatro composiciones finales, ha primado la menor temperatura de fusión, dentro de los tres sistemas de aleantes calculados. Dentro del sistema Cu-Fe-Si-Ni, la primera de las tres aleaciones no se ha seleccionado puesto que presenta una temperatura de *liquidus* teórica muy próxima a la de sinterización, lo que podría ocasionar una fusión incompleta de la aleación. Por otro

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

lado, de las tres aleaciones calculadas dentro del sistema Cu-Fe-Si-Mn, sólo se ha seleccionado la tercera de ellas, en base al criterio de su menor temperatura de fusión.

Tabla 4. 1. Selección de nuevas aleaciones.

SISTEMAS PROPUESTOS	COMPOSICIÓN (% EN PESO)	T _{LÍQUIDUS} (°C)	ΔT (°C)	S _{FE→L}	INTERMETÁLICOS
	Cu-2Fe-1Si-5Ni	1100	31	2,5	
	Cu-2Fe-2Si-5Ni (A2)	1071	36	5,5	X
	Cu-24Fe-12Si-30Ni (A4)	1065	35	15,0	X
	Cu-2Fe-1Si-1Mn	1050	30	2,7	
	Cu-2,5Fe-3Si-1Mn	1000	70	1,8	X
	Cu-2Fe-1Si-10Mn (A3)	975	75	2,1	X
	Cu-3Ni-3Si (A1)	1020	30	6,1	X

4.2 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS ATOMIZADOS

En primer lugar, se recalculan mediante ThermoCalc® los diagramas de fases de las cuatro aleaciones seleccionadas con la composición que se obtiene tras la atomización de éstas (ver Figura 4. 8), para comprobar si se siguen cumpliendo los requisitos establecidos.

Mediante análisis térmico, se han calculado los valores reales de T_{líquidus} y el rango de solidificación, los cuales se muestran en la Tabla 4. 2, y se puede observar que cumplen con los requisitos térmicos establecidos. También, la tabla recoge la solubilidad del hierro en el líquido hallada con ThermoCalc® para la composición obtenida tras la atomización, y se aprecia que los sistemas A1, A2 y A3 presentan bajo poder disolutivo, mientras que la aleación A4 tiene un carácter disolutivo, por lo que disolverá mayores cantidades de Fe. En el Anexo 1, se recoge la caracterización completa de cada aleación en polvo tras su atomización.

Tabla 4. 2. Características de las fases líquidas diseñadas.

NOMBRE	COMPOSICIÓN TEÓRICA (% EN PESO)	COMPOSICIÓN ATOMIZADA (% EN PESO)	T _{LÍQUIDUS} (°C)	ΔT (°C)	S _{FE→L} (% EN PESO)
A1	Cu-3Ni-3Si	Cu-3,2Ni-2,8Si	1025	50	3,5
A2	Cu-2Fe-5Ni-2Si	Cu-2Fe-5Ni-1,7Si	1075	30	4,8
A3	Cu-2Fe-1Si-10Mn	Cu-2Fe-0,8Si-9,8Mn	1100	15	2,5
A4	Cu-24Fe-30Ni-12Si	Cu-25Fe-32Ni-12,5Si	1030	10	15

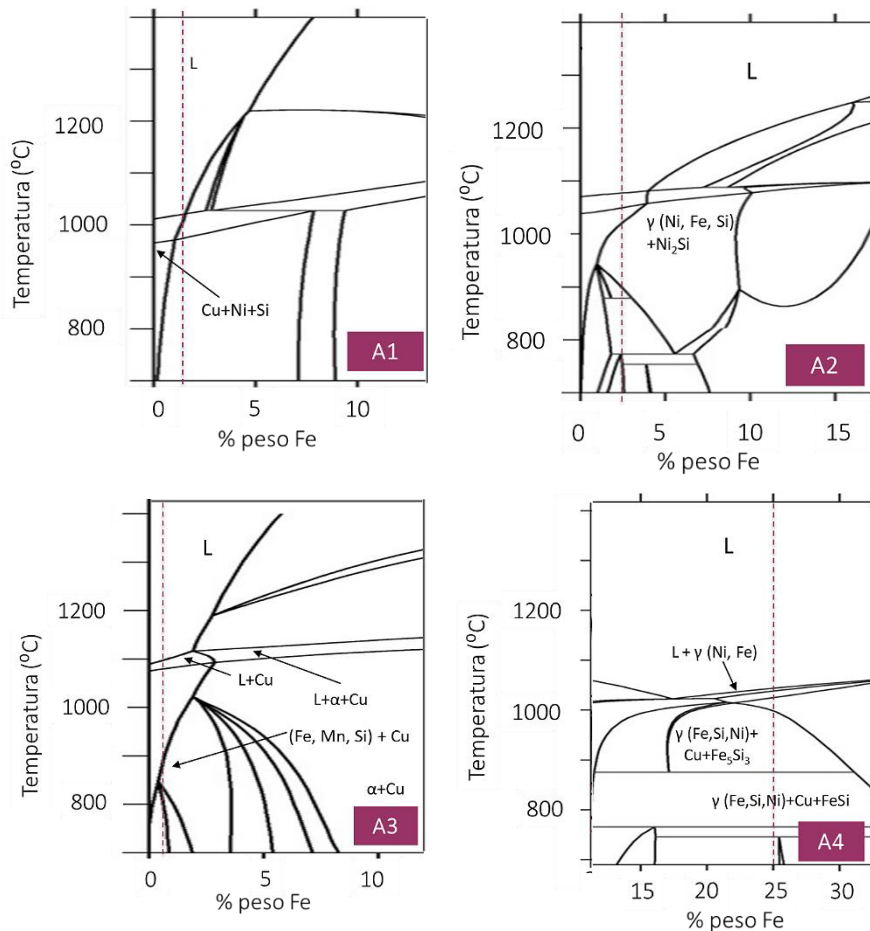


Figura 4. 8. Diagramas de fase de las aleaciones diseñadas (SSOL5).

4.3 INTERACCIÓN DEL SISTEMA LÍQUIDO-SÓLIDO

Este apartado se centra en la descripción de la interacción entre líquido y sólido. Para ello, primero se realiza el estudio cinético con el *software* DICTRA®, que permite predecir la cinética del sistema, y después se realizan ensayos de mojado e infiltración para evaluar las características del líquido diseñado.

I. Estudio Cinético del Sistema Líquido-Sólido

Considerando un líquido disolutivo, la Figura 4. 9 muestra un esquema de la evolución del sistema líquido-sólido con el tiempo y de algunos de los fenómenos que pueden ir aparejados, como son la disolución del sustrato de Fe y la precipitación y crecimiento de

nuevas fases a lo largo de la intercara. A partir de la simulación de la cinética del sistema mediante DICTRA®, se pueden predecir y explicar dichos comportamientos entre líquido y sólido.

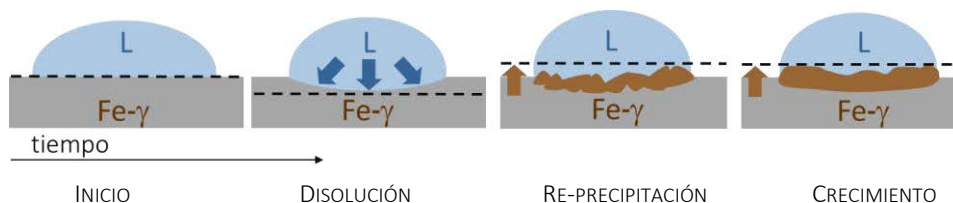


Figura 4. 9. Esquema de la modificación de la intercara L-S con el tiempo para un líquido disolutivo.

En la Figura 4. 10, se muestran los resultados correspondientes a la evolución del contenido de Fe en la intercara líquido-sólido con respecto a la posición inicial de dicha intercara ($t=0$), para las cuatro aleaciones diseñadas. El aumento en el contenido de Fe hacia la derecha para tiempos bajos ($t \leq 10$ s) es indicativo del avance del líquido hacia el sólido, confirmando el carácter de la fase líquida formada.

Para el tiempo inicial, los perfiles de los cuatro sistemas demuestran la ausencia de interacción entre fases. Para un tiempo de 10 s, se puede observar que las fases líquidas A1, A2 y A3 son líquidos muy poco disolutivos, ya que los elementos apenas difunden una distancia de $1 \mu\text{m}$ en el sólido. Esta etapa tiene lugar hasta que el líquido se satura en la composición del sustrato sólido, lo que corresponde con la máxima solubilidad del Fe en el líquido, calculada y cuyo resultado se muestra en la Tabla 4. 2.

Para tiempos mayores ($t=1000$ s), se observa la difusión de los elementos hacia la izquierda, lo que corresponde con la precipitación de fases ricas en Fe con elementos de aleación que provienen del líquido. Por lo tanto, cabría esperar la formación de compuestos Fe-Si en la intercara, según la caracterización inicial del polvo atomizado de las aleaciones.

En el caso de la aleación A4, se obtiene un comportamiento distinto. Tras 10 s de simulación, comienza la disolución del sustrato de Fe, lo cual podría significar un desplazamiento de la intercara hacia el sólido. Para 1000 s, se predice la presencia de Fe en el líquido de hasta 45 % en peso de Fe, lo cual significa que se produce difusión de elementos de aleación a través de la intercara y disolución del sólido, relacionado directamente con el parámetro $S_{\text{Fe} \rightarrow \text{L}}$ [6, 32]. En el caso de esta aleación, DICTRA® no predice la re-precipitación de fases ricas en Fe, al menos alrededor de la intercara.

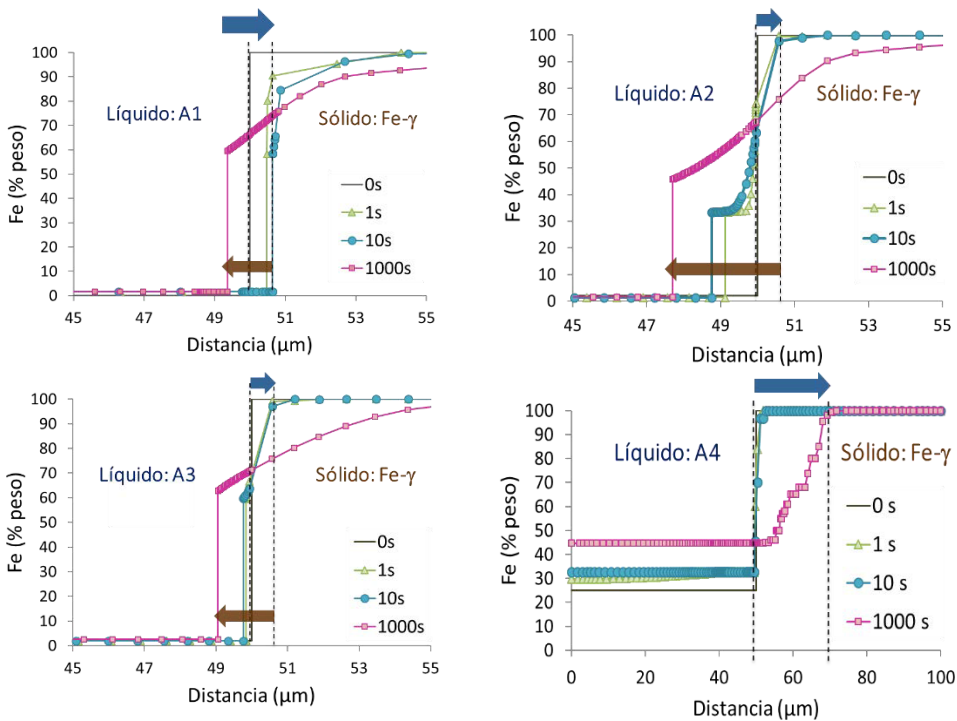


Figura 4. 10. Evolución de la composición de la intercara L-S con el tiempo.

II. Estudios de Mojado

A partir de estudios previos presentes en la literatura acerca de la mojabilidad de fases líquidas[1, 22, 33-36], se sabe que la evolución de la capacidad de mojado del líquido estudiado dependerá de la reactividad entre fases, la composición y rugosidad del sustrato, lo óxidos presentes y la atmósfera de sinterización. Es por ello que, de acuerdo con [32], se define como sistema de mojado el compuesto por la fase líquida, el sustrato sólido, la intercara líquido-sólido y la atmósfera de sinterización, ya que el comportamiento a mojado del líquido se verá influenciado por el sistema en el que se encuentre. En la Figura 4. 11 se puede ver un esquema del sistema de mojado.

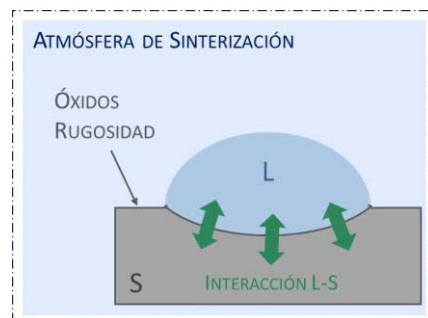


Figura 4. 11. Sistema de mojado: L-S-Atmósfera. Adaptado de [32].

En la Figura 4. 12 se ha representado la evolución del ángulo de contacto para las cuatro fases líquidas diseñadas, sobre un sustrato denso Fe-0,5C y en atmósfera reductora (N₂-

10H₂). A partir de estas curvas ha sido posible obtener el ángulo de contacto inicial (θ_o) y final o de equilibrio (θ_f), así como el tiempo de esparcimiento del líquido sobre el sólido, asociado al intervalo de fusión de la aleación. Debido a que es muy complicado diferenciar los primeros instantes de mojado y esparcimiento del proceso de fusión en sí en un ensayo de gota sésil [21, 35], el tiempo de esparcimiento se calcula a partir de la temperatura a la que se empieza a modificar la geometría del formador de gota, y la temperatura a la cual ha adquirido la morfología de gota y se ha alcanzado el ángulo de equilibrio.

En la Tabla 4. 3 se recogen los valores calculados para los cuatro sistemas de mojado a partir de las representaciones de la Figura 4. 12: ángulo de mojado inicial y de equilibrio, y el tiempo de esparcimiento del líquido formado. Se puede observar que las cuatro aleaciones presentan excelentes propiedades de mojado en condiciones reductoras, ya que el ángulo de contacto es siempre inferior a 90° y, además, el tiempo necesario para esparcirse sobre la superficie sólida y alcanzar el ángulo de equilibrio es tan solo de varios segundos.

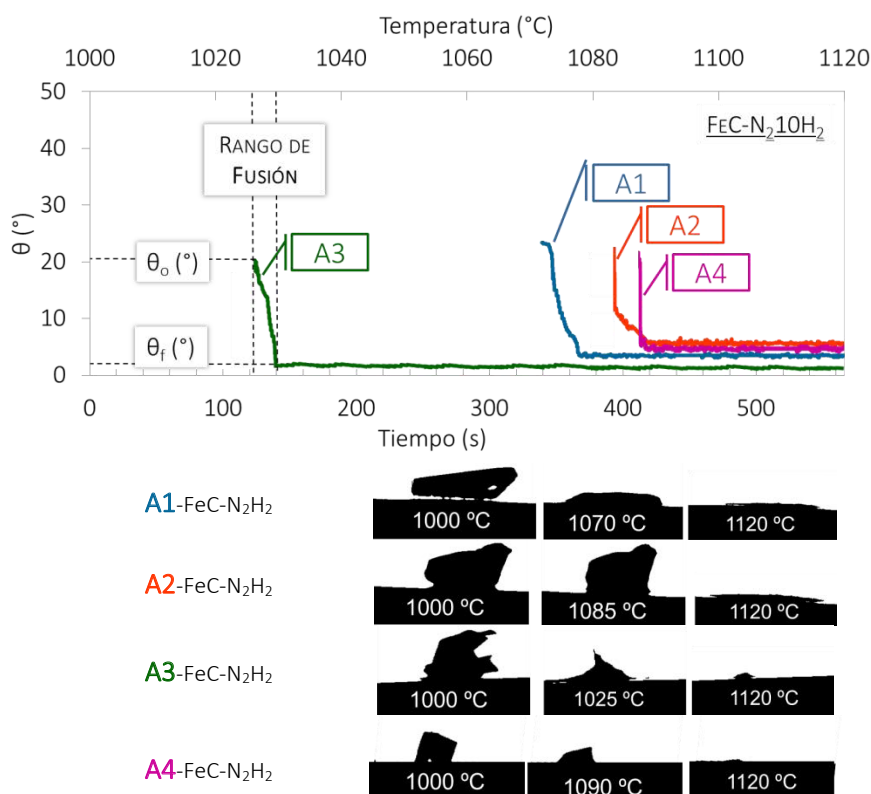


Figura 4. 12. Evolución del ángulo de contacto de las cuatro aleaciones diseñadas, sobre Fe-0,5C denso y en atmósfera reductora (N₂-10H₂).

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

Tabla 4. 3. Valores de ángulo de contacto y tiempo de esparcimiento para los sistemas FL-FeC-N₂H₂.

	A1-FeC-N₂H₂	A2-FeC-N₂H₂	A3-FeC-N₂H₂	A4-FeC-N₂H₂
ELEMENTOS	CU-SI-NI	CU-FE-SI-NI	CU-FE-SI-MN	CU-FE-SI-NI
θ_o (°)	23	22	20	21
θ_f (°)	4	5	2	4,5
TIEMPO DE FUSIÓN (s)	25	30	20	5

En presencia de agentes reductores, como son en este caso, el carbono del sustrato sólido y el hidrógeno de la atmósfera de sinterización, las condiciones de mojado se ven favorecidas. El hidrógeno actúa como agente reductor de óxidos superficiales a partir de 400 °C, promoviendo buenas condiciones de mojado [1, 37-39]. En presencia de carbono, se produce la reducción carbotérmica de los óxidos superficiales, en el caso de los formados con Fe ocurre en torno a 700 °C [40-42]. Con todo ello, se disminuye el ángulo de contacto y el tiempo necesario para la distribución de la fase líquida [37, 38].

Por otro lado, la presencia de elementos con elevada afinidad por el oxígeno en las cuatro aleaciones diseñadas (Si y/o Mn) influirán en la mojabilidad del sistema. La formación de óxidos de alta estabilidad a partir de los dos aleantes mencionados debería conducir hacia condiciones de mojado pobre, ya que la presencia de una capa de óxido recubriendo el sólido impediría el esparcimiento de la gota sobre él. Sin embargo, y a la vista de los resultados obtenidos, la presencia de elementos con elevada afinidad por el oxígeno no ha propiciado una inadecuada mojabilidad en los sistemas estudiados, ya que se está produciendo la reducción metalotérmica de la capa de óxido de Fe en el sustrato [11], mejorando el mojado de la gota. En este sentido, se produce una transferencia de oxígeno del sustrato de Fe hacia los elementos con mayor afinidad por el oxígeno, limpiando la superficie de contacto entre líquido y sólido. Este fenómeno es el llamado efecto “internal-getter” [15, 43]. La Figura 4. 13 muestra un esquema de este fenómeno, que puede ocurrir en presencia de C y de elementos con alta afinidad por el oxígeno, los cuales propician la reducción de la capa de óxido de hierro mediante reacción metalotérmica.

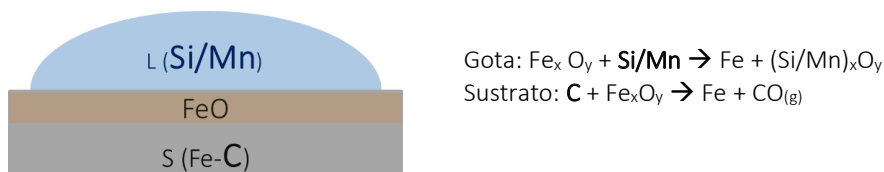


Figura 4. 13. Reducción metalotérmica en presencia de elementos con elevada afinidad por el oxígeno (Si/Mn).

Si se compara el comportamiento observado con el de aleaciones maestras diseñadas para sinterización con fase líquida de aceros [6, 9], se percibe una mejora tanto en el tiempo necesario para alcanzar el ángulo de contacto final, como en los valores de ángulo de mojado. Por otro lado, y, comparando con otras aleaciones de aporte disponibles en el mercado, como es el caso de AB72 y cuya capacidad de mojado se estudia en [19], se deduce también una disminución en el valor de ángulo de contacto y del tiempo de esparcimiento sobre la superficie sólida. Por lo tanto, se puede remarcar que las composiciones diseñadas en esta tesis intensificarían el proceso de distribución de aleantes en la matriz de hierro del acero, favoreciendo la homogenización de la microestructura, la difusión completa de líquido en los granos de Fe y disminuyendo la porosidad secundaria; mientras que como material de aporte en procesos de soldadura, el líquido rellenaría rápidamente la unión, formando un cordón de soldadura completo antes de la solidificación.

A partir del análisis por microscopía de la intercara, se puede conocer el tipo de mojado que ha tenido lugar y si se han producido procesos disolutivos. Estas características influyen en el ángulo de contacto y la capacidad de distribución del líquido sobre el sólido. Los procesos disolutivos tienden a retrasar la cinética de esparcimiento del líquido, asistido por el cambio continuo de la composición de la intercara y las corrientes de Marangoni [21, 44].

Tras la inspección de la intercara (ver Figura 4. 14), se diferencian dos escenarios: por un lado, las aleaciones A1, A2 y A3 presentan una intercara plana, característica de un mojado inerte, en el que no se produce interacción entre líquido y sólido; por otro lado, se observa la formación de un cráter ($\sim 200 \mu\text{m}$) en el caso de la aleación A4, dejando constancia del mojado disolutivo que ha tenido lugar. Gracias a los flujos de Marangoni que se suceden en la gota en presencia de procesos disolutivos, es posible obtener excelentes condiciones de mojado [41, 45].

Los resultados obtenidos tras la evaluación de la intercara L-S están de acuerdo con la predicción obtenida previamente en DICTRA®: en el caso de los líquidos A1, A2 y A3, el *software* preveía una penetración de los elementos de aleación del líquido hacia el sólido

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

de apenas 1 μm , lo cual se traduce en la ligera irregularidad que se observa en la intercara gota-sustrato y, que corresponde con la interacción entre C y Cu que favorecen cierta disolución de los granos de Fe [46]. Para el caso del líquido A4, una mayor difusión de los aleantes hacia el sustrato favorece la formación del cráter observado microscópicamente en el sistema gota-sustrato.

En definitiva, el comportamiento observado en la intercara entre el líquido y el sólido, tanto en los ensayos de mojado como con DICTRA[®], se encuentra íntimamente ligado a la solubilidad del hierro en el líquido ($S_{\text{Fe} \rightarrow \text{L}}$) calculada anteriormente. Las aleaciones A1, A2 y A3 presentan una solubilidad menor del Fe en el líquido que la composición A4, lo cual se traduce en una intercara más plana dado la menor solubilidad de estas 3 composiciones (ver tabla 4.2). Sin embargo, la mayor solubilidad de A4 da lugar a la formación del cráter por el carácter disolutivo del líquido.

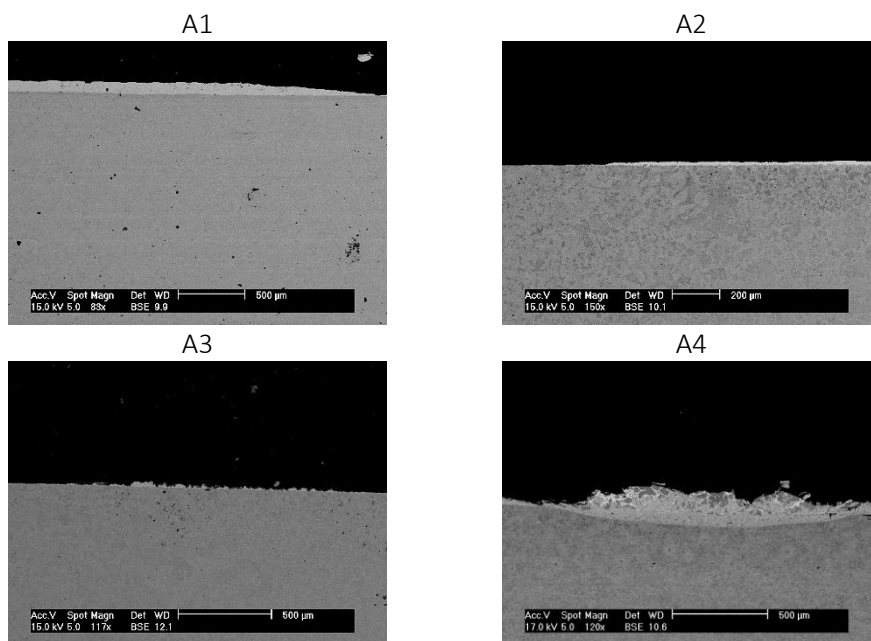


Figura 4. 14. Intercara gota-sustrato de las aleaciones diseñadas sobre sustratos Fe-C y en atmósfera reductora $\text{N}_2\text{-}10\text{H}_2$.

Como se mencionó en el Capítulo 3, se ha analizado la mojabilidad de las aleaciones propuestas en ausencia de agentes reductores en la atmósfera (sinterización en Ar) y en el sólido (sustrato de Fe), así como sobre sustratos con una capa de óxido estable en su superficie (acero inoxidable 316L), de no ser reducida impediría un correcto mojado de la superficie.

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

En la Figura 4. 15 se muestra la influencia que tienen los agentes reductores sobre la capacidad de mojado del sistema, para la fase líquida formada por A1.

A la vista de la gráfica, se observa que la presencia de H_2 en la atmósfera de sinterización y de C en el sustrato favorecen las condiciones de mojado, ya que disminuyen tanto el ángulo de contacto como el tiempo de esparcimiento.

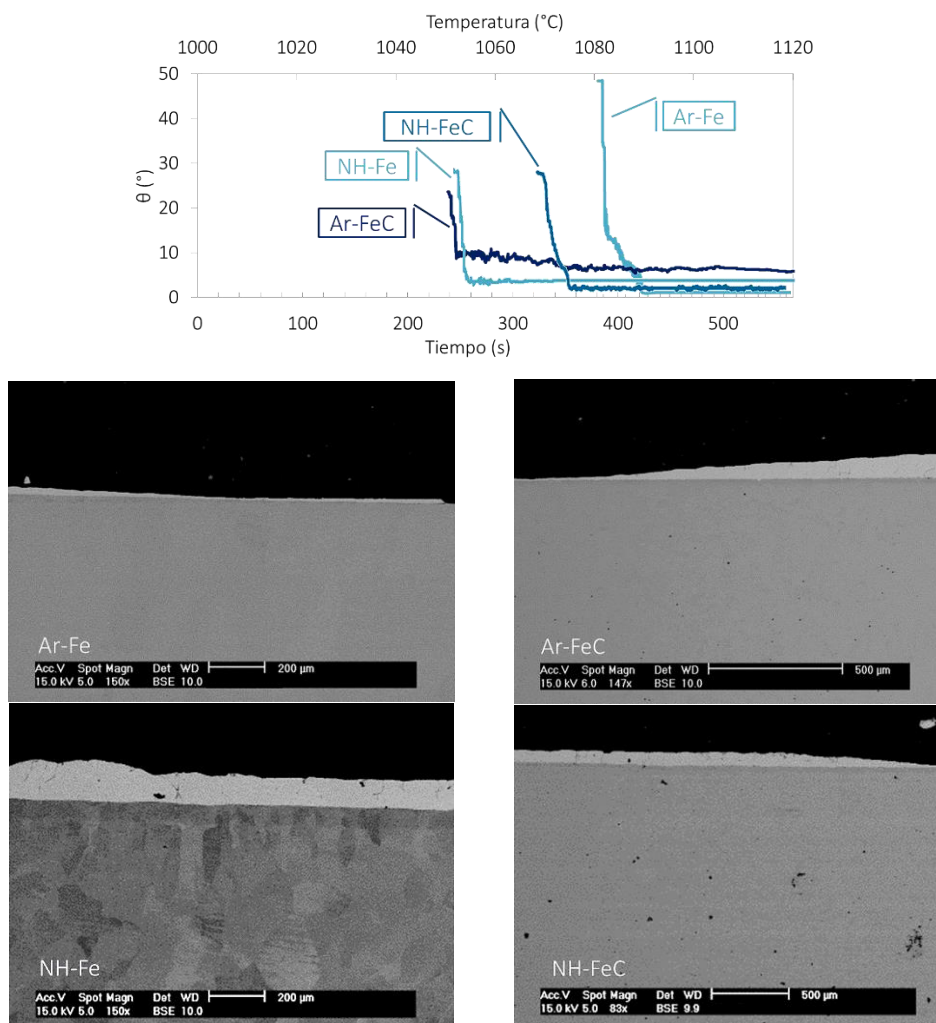


Figura 4. 15. Evolución del ángulo de contacto de A1 en atmósfera inerte (Ar) y reductora (N_2-10H_2), sobre sustratos de Fe y Fe-C, e intercara gota-sustrato.

El ensayo llevado a cabo en ausencia de agentes reductores (Ar-Fe) revela un ángulo de contacto inicial de 50° y un tiempo de esparcimiento de 50 s para alcanzar el ángulo de equilibrio.

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

Aún en ausencia de agentes reductores, el líquido presenta buena mojabilidad sobre el sólido, ya que el Si contenido en la composición de la gota favorece la reducción de óxidos superficiales de Fe por reducción metalotérmica y, por lo tanto, promueve el proceso de mojado. Por otro lado, las imágenes de la intercara gota-sustrato para las distintas condiciones ensayadas (ver Figura 4. 15) demuestran que la ausencia o presencia de agentes reductores en el sistema no modifican el carácter disolutivo, observando una intercara plana en todos los casos, típica de un mojado inerte.

En el caso de la aleación A2, ésta revela un comportamiento similar a A1, ya que la presencia de agentes reductores promueve el mojado sobre la superficie sólida, disminuyendo el ángulo de contacto y el tiempo de mojado, sin alterar el carácter no disolutivo de este líquido. En la Figura 4. 16 se representa la evolución del ángulo de contacto en atmósfera reductora sobre sustratos de Fe y Fe-C, junto con la intercara plana formada para cada caso.

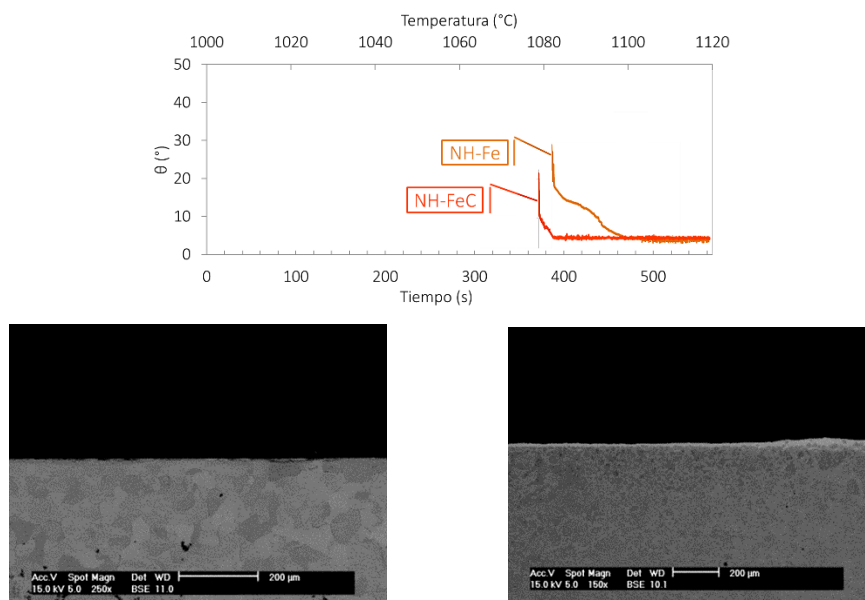


Figura 4. 16. Evolución del ángulo de contacto de la aleación A2 sobre sustratos de Fe y Fe-C, bajo atmósfera reductora de N_2-10H_2 , e intercara gota-sustrato (izquierda: Fe y derecho: Fe-C).

En el caso de la aleación A3, la presencia de agentes reductores en la atmósfera de sinterización (H_2) contribuye a la disminución del ángulo de contacto, así como en la extensión de la gota sobre la superficie sólida. En la Figura 4. 17 se muestra la intercara obtenida para los ensayos llevados a cabo con dicha aleación. Además, se observa que no cambia el tipo de mojado al variar las condiciones experimentales, ya que la intercara es plana en ambos casos.

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

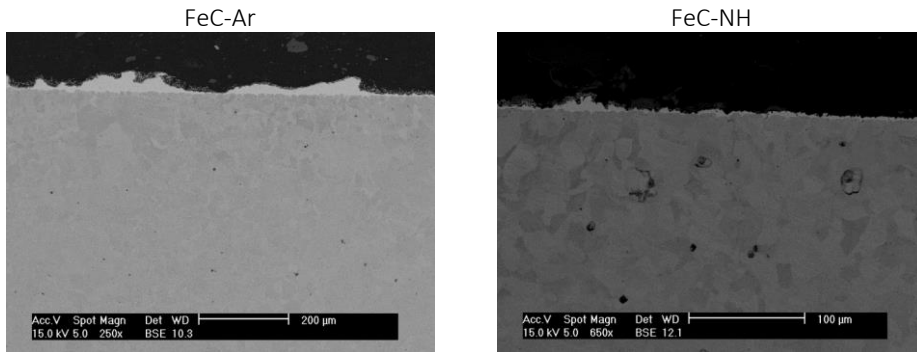


Figura 4. 17. Intercara gota-sustrato en los ensayos de mojado llevados a cabo con la aleación A3.

En el caso de la aleación A4, la presencia de C en el sustrato sólida mejora la mojabilidad del líquido formado sobre el sustrato, como se aprecia en la Figura 4. 18, ya que disminuyen tanto el ángulo de contacto como el tiempo de esparcimiento del líquido. Además, el análisis de la intercara revela la modificación del tipo de mojado.

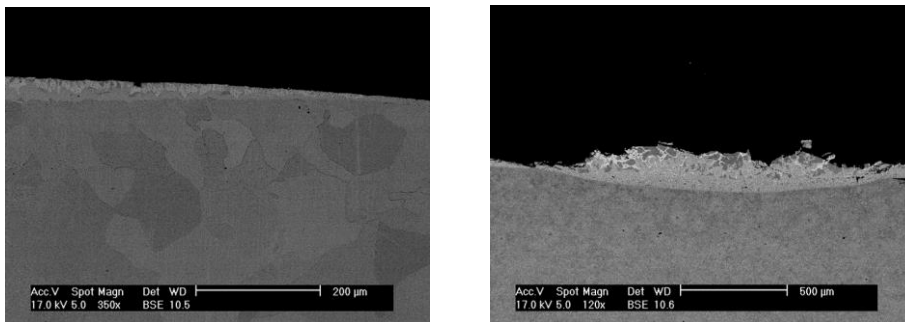
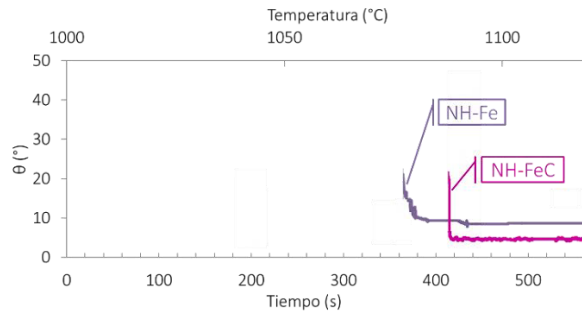


Figura 4. 18. Ensayos de mojado de A4 sobre Fe (izquierda) y Fe-C (derecha) en atmósfera reductora de N_2-10H_2 .

En el caso de los ensayos llevados a cabo sobre sustrato de Fe (ver Figura 4. 18 izquierda), la intercara gota-sustrato es plana, típica de un mojado inerte, mientras que en el

sistema de mojado con Fe-C (Figura 4. 18 derecha) la formación de un cráter en la intercara es propia de un mojado disolutivo.

Finalmente, al emplear sustratos de acero inoxidable 316L (ver Figura 4. 19) se detecta el retraso del proceso de formación y mojado de la gota hacia temperaturas incluso superiores a 1120 °C. Este fenómeno se debe a la presencia de Cr en el sustrato de acero inoxidable, creándose una capa de óxido de Cr de alta estabilidad sobre la superficie del sólido, la cual debe ser reducida previamente a la fusión de la gota, para que ésta pueda mojar y esparcirse [9, 47]. Aun así, las fases líquidas diseñadas presentan valores de ángulo de contacto inferiores a 90 ° a lo largo de todo proceso de mojado, y el tiempo de esparcimiento para alcanzar el ángulo final es en todo caso inferior a 50 s.

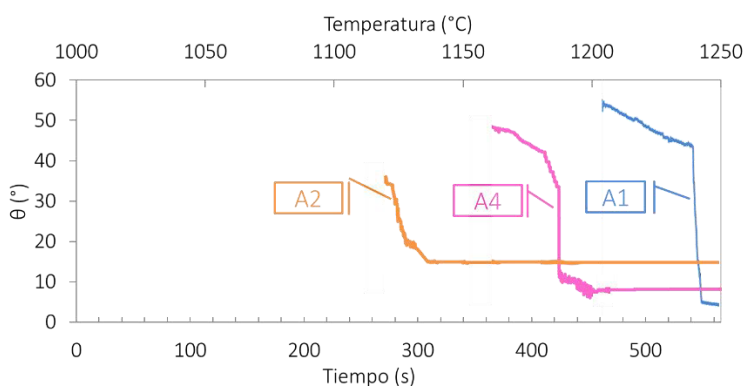


Figura 4. 19. Ensayos de ángulo de contacto sobre sustratos de acero inoxidable 316L, en condiciones de atmósfera reductora (N_2-10H_2).

III. Estudios de Infiltración

La capacidad de penetración de la fase líquida en la red de poros del sustrato se ha medido a partir de la altura normalizada de la gota con respecto al tiempo. Para ello, se coloca el formador de gota sobre la superficie porosa del sustrato de acero y, al formarse la fase líquida, ésta penetrará en los poros del sólido a una determinada velocidad de infiltración, la cual se verá influenciada por la interacción líquido-sólido. Además, la evolución de la altura de la gota y, por tanto, la velocidad de infiltración, se verán afectadas por los fenómenos de mojado y esparcimiento del líquido que tienen lugar durante el ensayo [9].

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

En la Figura 4. 20 se representan los resultados obtenidos, tras llevar a cabo los ensayos de infiltración con las cuatro aleaciones diseñadas en esta tesis, pudiéndose observar comportamientos completamente diferentes entre ellas.

En el caso de A1 y A2, el líquido formado comienza a infiltrar y lo hace de una manera suave, no llegando en ninguno de los dos casos a observarse una infiltración completa de la gota. Para el sistema A3, se aprecian tres etapas: durante los primeros 20 s la gota disminuye su altura rápidamente, lo cual se frena durante 70 s, para volver a aumentar la capacidad de penetración hasta una infiltración completa del líquido

en la red de poros. La presencia de distintas etapas en el ratio de infiltración se debe a la presencia de Mn en la composición A3, que promueve la formación de óxidos estables en la intercara, los cuales deben ser eliminados por los agentes reductores para que el líquido pueda seguir infiltrando. En cuanto a la composición A4, se aprecia un cambio de la gota muy abrupto, pero sin existir infiltración completa del líquido debido al carácter disolutivo del sistema.

La Figura 4. 21 recoge la sección transversal de las probetas, tras haber realizado los experimentos de velocidad de infiltración.

En el caso de las aleaciones A1 y A2 se aprecia la intercara plana entre gota y sustrato, vista previamente en los ensayos de mojado, debido a la presencia de un líquido no disolutivo. En el caso de la composición A3 se produce infiltración completa del líquido en la red de poros, fenómeno asistido por la excelente mojabilidad de este líquido y por la baja solubilidad del Fe en el líquido, no siendo posible observar la intercara gota-sustrato. Estas tres composiciones no disolutivas activarán la sinterización de aceros, puesto que se promueve el desarrollo de microestructuras homogéneas, ya que el líquido tiene más capacidad para fluir por los canales de poros del sólido, favoreciendo la transferencia de masa y la distribución de elementos de aleación.

Sin embargo, para el sistema de aleación A4 se observa la formación de un cráter, como consecuencia del poder disolutivo de este líquido. La disolución del sustrato por parte del líquido cierra los poros del sustrato, frenando la distancia de penetración del líquido. Esta propiedad hace que esta aleación sea potencial candidata para aplicaciones en el

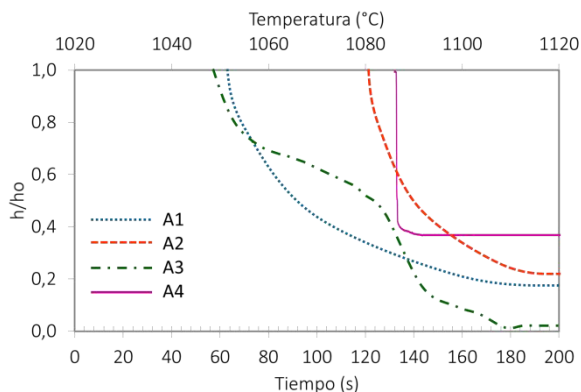


Figura 4. 20. Velocidad de Infiltración: evolución de la altura de la gota normalizada con respecto al tiempo.

campo de la soldadura, concretamente en sinter-brazing, ya que uno de los retos más desafiantes en este campo [4, 48] es diseñar metales de aporte que frenen la infiltración de la fase líquida formada en los poros de sustratos, para que quede suficiente material para formar el cordón de soldadura.

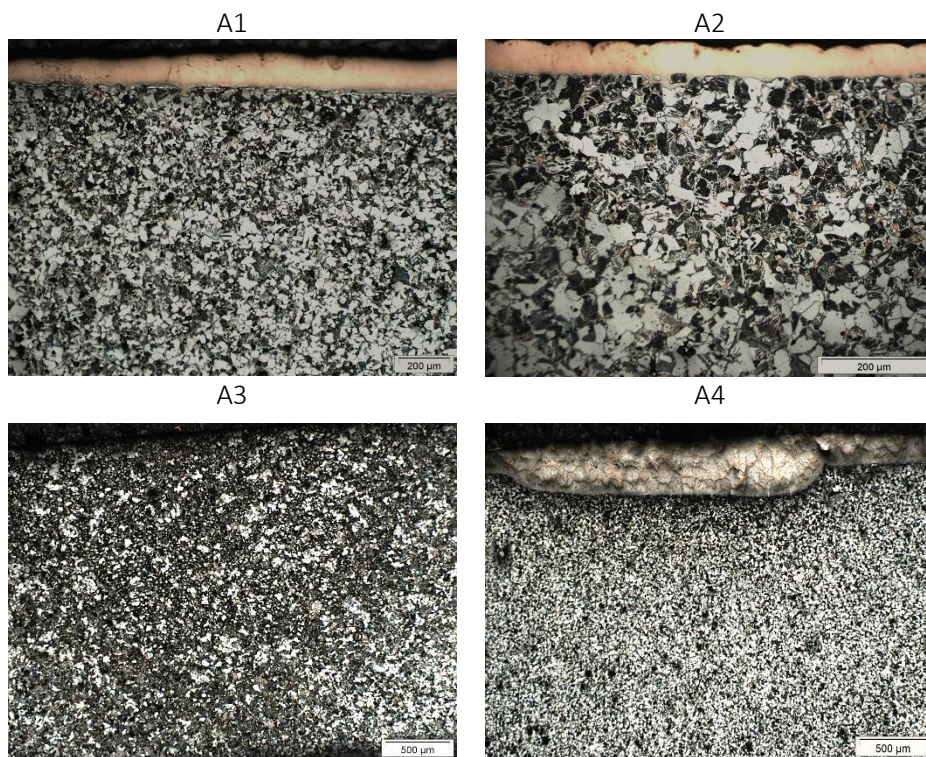


Figura 4. 21. Sección transversal de las probetas tras los ensayos de infiltración.
Sustrato Fe-0,6C, atmósfera N_2-10H_2 .

4.4 ESTABILIDAD DIMENSIONAL

La presencia de una fase líquida durante el proceso de sinterización de un acero induce distorsiones dimensionales en el compacto, generando contracciones o dilataciones según el ratio de solubilidad del sistema. Dichas distorsiones deben ser controladas y ajustarse a las tolerancias dimensionales demandadas, y pueden ser monitorizadas y calculadas a partir de curvas de dilatometría y su primera derivada, como se muestra en la Figura 4. 22.

Durante la etapa de calentamiento tiene lugar la formación del líquido, lo cual lleva asociado el hinchamiento del compacto ($\Delta 1$). En el tramo isoterma se produce la

contracción de la probeta ($\Delta 2$), durante el tramo isoterma del ciclo de sinterización, durante el cual se forman y crecen los cuellos de sinterización entre partículas, reduciéndose la porosidad del sólido. Finalmente, la variación dimensional total de la probeta (Δ_{total}) es el resultado de la combinación de los dos fenómenos mencionados previamente.

Además, y tal y como se representa también en la Figura 4. 22, la curvas de dilatometría permiten conocer la temperatura de transición entre ferrita y austenita del acero, la cual estará influenciada por la presencia de elementos de aleación alfégenos (Si) y gammágenos (Mn, Ni, Cu) [49].

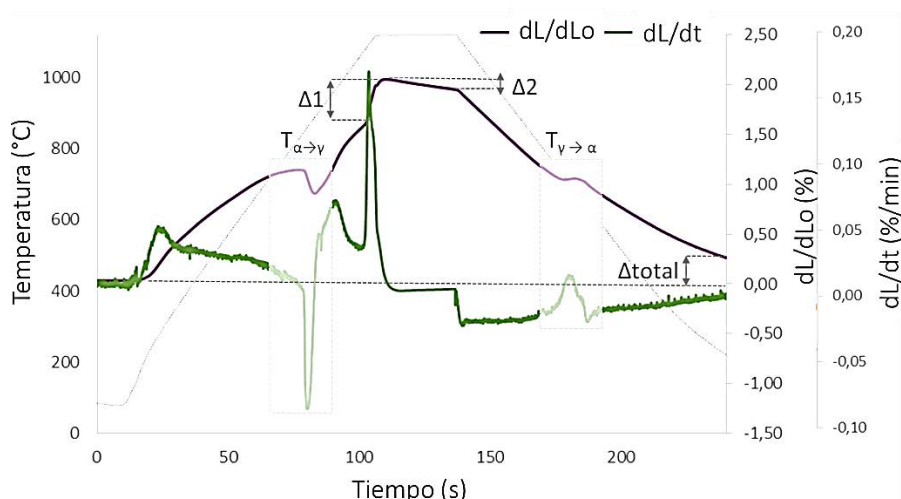


Figura 4. 22. Curva de dilatometría y primera derivada para el cálculo de la variación dimensional y temperatura de transición $\alpha \leftrightarrow \gamma$. Fe-0,6C-2Cu en N_2-10H_2 .

La Figura 4. 23 contiene las curvas de dilatometría obtenidas tras los ensayos realizados en atmósfera reductora de N_2-10H_2 , con los aceros que contienen las aleaciones diseñadas (FeC-2Ai) y los aceros tomados como referencia (Fe-C, FeC-2Cu y FeC-2AB72). A partir de estas curvas es posible calcular los valores de variación dimensional para los tres tramos considerados: hinchamiento asociado a la formación del líquido, contracción en el tramo isoterma y distorsión total. Estos resultados se recogen en la Figura 4. 24.

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

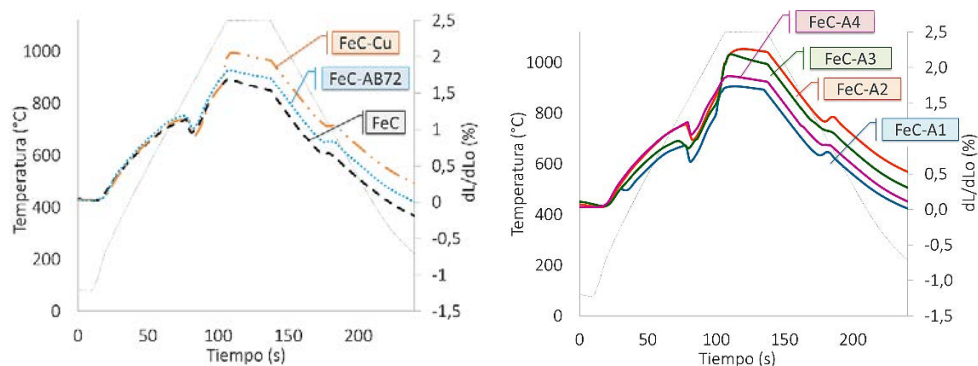


Figura 4. 23. Curvas de dilatometría de los aceros tomados como referencia (izquierda) y de los aceros que contiene A1, A2, A3 y A4 (derecha), en atmósfera N_2-10H_2 .

A la vista de los resultados, se observa que las aleaciones diseñadas inducen un hinchamiento en la probeta similar al Cu e inferior a la aleación comercial AB72, siendo algo superior a ambos en el caso de la aleación A3.

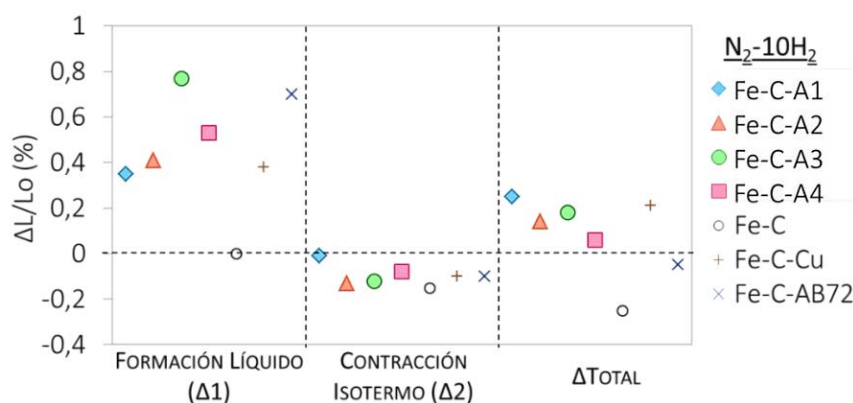


Figura 4. 24. Resultados de variación dimensional obtenidos con dilatometría en atmósfera reductora N_2-10H_2 .

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

En cuanto a la contracción que se produce durante la etapa isoterma del ciclo de sinterización, el valor observado es similar para todos los aceros ensayados (en torno al 0,1 % aproximadamente). Considerando la variación dimensional total, las composiciones A1, A2 y A3 dan lugar a valores de dilatación total similares a aceros con Cu, mientras que la aleación A4 presenta mejor estabilidad dimensional que el resto de los aceros ensayados, puesto que la variación total de la probeta es menor.

Además, si se compara con otras composiciones presentes en la literatura que han sido diseñadas como aleaciones maestras para sinterización con fase líquida de aceros de baja aleación [6, 9], las cuatro aleaciones diseñadas inducen variaciones dimensionales en el acero similares y, en el caso de A4, aún más ajustadas.

Por otro lado, se analiza la influencia de los elementos de aleación de las fases líquidas en la temperatura de transición alfa-gamma del acero, y los resultados se recogen en la Figura 4. 25. Tomando como referencia las temperaturas de transición en el calentamiento y en el enfriamiento de la probeta Fe-0,6C sin fase líquida ($T_{\alpha \rightarrow \gamma} \sim 830^\circ\text{C}$ y $T_{\gamma \rightarrow \alpha} \sim 720^\circ\text{C}$, respectivamente), se observa que la introducción de las aleaciones diseñadas modifica ligeramente la temperatura de estas transiciones. En el caso de A1 y A4, se aprecia un pequeño incremento de temperatura, es decir, estabilizan más la fase α , como consecuencia del mayor contenido en Si. Por el contrario, la presencia de Mn en A3 estabiliza la fase austenítica, adelantando la transformación de fase. Durante el enfriamiento, los aleantes presentes en el acero retrasan la transformación de austenita a ferrita, debido a la presencia de elementos gammágenos (Ni, Cu y Mn), aunque esta disminución de la temperatura de transición no es muy acusada.

Además, se han realizado ensayos de dilatometría en atmósfera inerte de Ar y con sustratos sin C, para estudiar el comportamiento dimensional en ausencia de agentes reductores. En la Figura 4. 26 se muestran las curvas obtenidas con los aceros de referencia en Ar, con las probetas base Fe y Fe-C que contienen las aleaciones diseñadas en Ar, y en atmósfera reductora sin C en el sustrato. Adicionalmente, en la Figura 4. 27 y Figura 4. 28 se muestran las variaciones dimensionales calculadas a partir de las curvas de dilatometría para dichos ensayos.

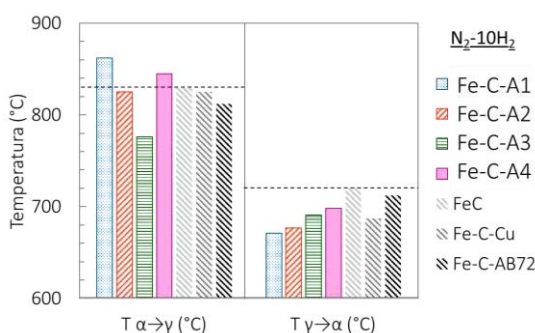


Figura 4. 25. Temperatura de transición $\alpha \leftrightarrow \gamma$ del acero en ensayos de dilatometría en $\text{N}_2\text{-}10\text{H}_2$.

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

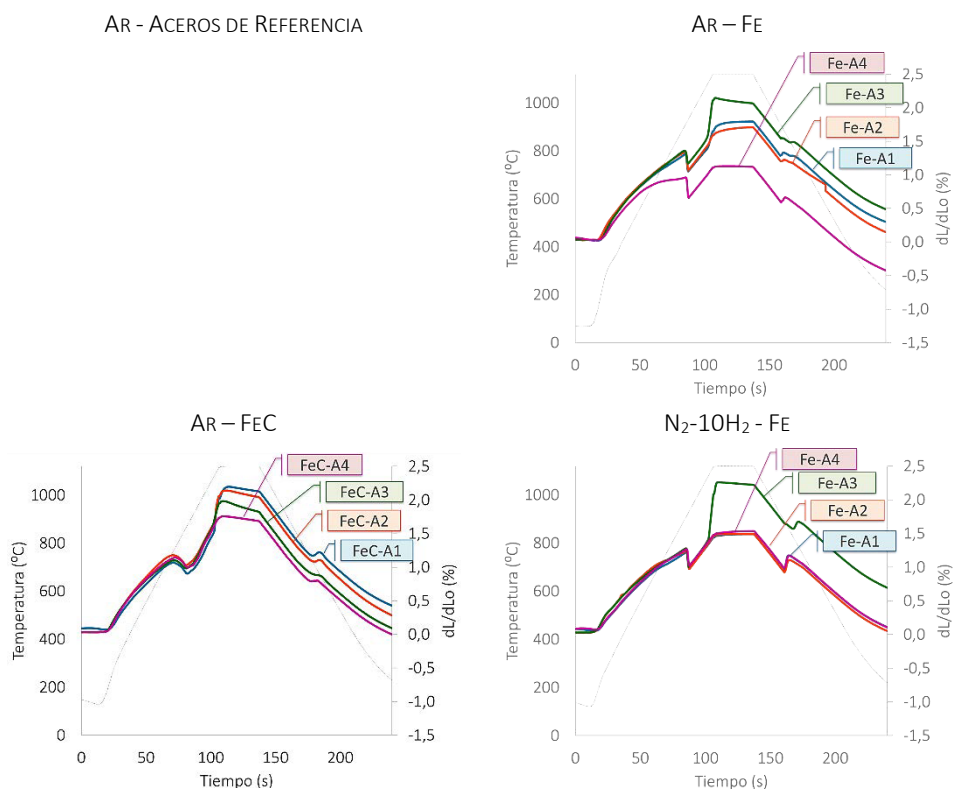


Figura 4. 26. Curvas de dilatometría para las distintas condiciones de ensayo.

Como se discutió en el apartado de mojabilidad, la presencia de H_2 y C favorece la capacidad de mojado de la fase líquida, por lo que cabría esperar menor hinchamiento de la probeta durante la formación de líquido [28], ya que la reducción de óxido de Fe de las partículas es más eficaz, de modo que habrá mayor área de contacto entre líquido y sólido [50, 51]. Además, unas buenas condiciones de mojado implican mayores fuerzas de capilaridad, reordenando más rápidamente las partículas y contrarrestando la dilatación [27, 28, 52]. En cuanto a la contracción en el tramo isoterma, se espera una mayor densificación, puesto que se favorece la formación y crecimiento de cuellos en presencia de agentes reductores. Sin embargo, tras llevar a cabo todos los experimentos, no se han encontrado diferencias significativas entre ambas atmósferas y entre probetas Fe y Fe-C; es decir, para todas las condiciones ensayadas, las cuatro aleaciones diseñadas presentan un comportamiento dimensional similar a otras fases líquidas de referencia, como son Cu, aleaciones maestras documentadas en la literatura [6, 9] o aleaciones comerciales para soldar (AB72). Las aleaciones diseñadas, presentan unas tolerancias dimensionales ajustadas, que contribuyen a la sinterización y soldadura exitosa de aceros pulvimetalúrgicos.

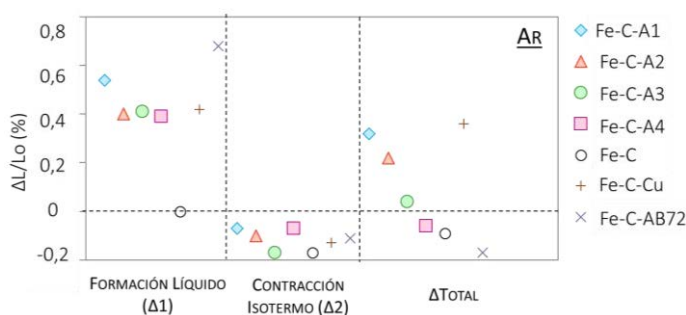


Figura 4. 27. Resultados de dilatometría de los ensayos llevados a cabo en Ar con probetas base Fe-C.

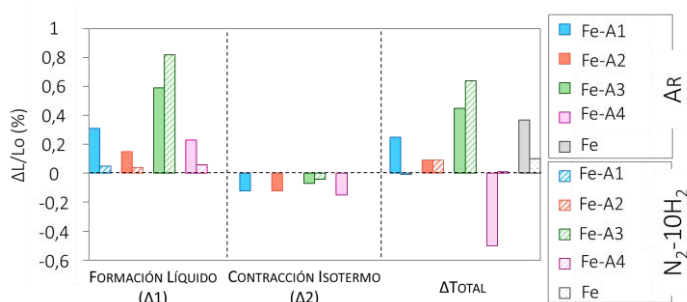


Figura 4. 28. Resultados de los ensayos de dilatometría en atmósferas de Ar y N₂-10H₂ con probetas base Fe.

4.5 SELECCIÓN DE COMPOSICIONES POR APLICACIÓN: SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA VS. *SINTER-BRAZING*

A la vista de las características de las cuatro fases líquidas diseñadas, es posible anticipar el comportamiento del líquido durante la sinterización y establecer dos grupos según su aplicación: aleaciones maestras que puede incorporarse en aceros de baja aleación y promover la sinterización con fase líquida transitoria, y aleaciones que pueden actuar como material de relleno en el proceso de soldadura de aceros pulvimetalúrgicos aplicando la técnica de *sinter-brazing*.

Los criterios que se emplean en la selección de composiciones para una finalidad u otra se enumeran a continuación:

- Capacidad de mojado y distribución de la fase líquida
- Carácter disolutivo del líquido
- Distancia de infiltración del líquido en el sustrato sólido

- Control dimensional

Cuando se diseñan aleaciones maestras para ser incorporadas en aceros, es necesario que el líquido formado tenga una excelente capacidad de mojado y esparcimiento sobre la fase sólida, ya que es deseable que los elementos de aleación se encuentren distribuidos homogéneamente por toda la microestructura del acero. Para ello, se requieren ángulos de contacto cercanos a 0° y tiempos rápidos de esparcimiento. Además, un líquido con bajo carácter disolutivo resulta beneficioso, puesto que se esparcirá más rápidamente y no se detendrá en disolver las partículas sólidas del sustrato. En caso contrario, cuando se forma un líquido muy disolutivo, comienza a disolver el sólido de las inmediaciones de su posición inicial, no teniendo tiempo suficiente para extenderse durante el ciclo de sinterización, antes de iniciarse la rampa de enfriamiento y con ello la solidificación del líquido.

En cuanto al diseño de materiales de relleno para la técnica de *sinter-brazing* es necesario disponer de una fase líquida que moje y se esparza rápidamente por la cavidad de unión, rellenándola completamente para obtener un cordón de soldadura completo. Sin embargo, para evitar grandes distancias de infiltración del líquido en el sólido debido a las fuerzas de capilaridad que ejerce la red de poros, el líquido debe ser capaz de disolver inicialmente al sólido, para que selle la porosidad superficial y se pueda controlar la penetración y las variaciones dimensionales, pero sin erosionar al metal base.

Ante estas premisas, se seleccionan las aleaciones A1, A2 y A3 como candidatas potenciales a aleaciones maestras para aceros sinterizados, debido a su buena capacidad de mojado, esparcimiento y control dimensional.

Por otro lado, el sistema A4 podrá tener una doble aplicación: aleación maestra en aceros pulvimetalúrgicos y material de relleno para soldadura por *sinter-brazing*. La versatilidad de esta aleación se basa en la buena capacidad de mojado, tanto para esparcirse y dar lugar a una microestructura homogénea, como para rellenar y formar un cordón de soldadura completo. Además, el carácter disolutivo que se ha observado en esta aleación ayudará a frenar la penetración del líquido durante el proceso de unión por *sinter-brazing*, pero será lo suficientemente poco disolutivo para no erosionar acusadamente al sólido o dar lugar a una microestructura heterogénea. La Tabla 4. 4 recoge un resumen con la aplicación de cada composición diseñada y sus características principales.

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

Tabla 4. 4. Selección de composiciones. Sinterización con fase líquida vs. Sinter-brazing.

ALEACIÓN	APLICACIÓN	CARACTERÍSTICAS
A1 A2 A3	▪ Sinterización con fase líquida	Excelente mojado Bajo poder disolutivo Capacidad de infiltración Tolerancias dimensionales
A4	▪ Sinterización con fase líquida ▪ <i>Sinter-brazing</i>	Excelente mojado Carácter disolutivo Disolución frena infiltración Tolerancias dimensionales

4.6 CONCLUSIONES PARCIALES

A partir de los resultados obtenidos, en cuanto al diseño de nuevas aleaciones y las características de la fase líquida formada, se pueden resaltar las ideas que se presentan a continuación:

a) Diseño de nuevas aleaciones formadoras de fase líquida a partir del sistema Cu-Fe

- Se han obtenido cuatro composiciones base Cu, a partir del estudio termodinámico del sistema Cu-Fe, al que se le han añadido distintos contenidos de Ni, Si y/o Mn.
- Todas ellas presentan una temperatura de *liquidus* inferior a 1120 °C (temperatura de sinterización más común en aceros) y un rango de solidificación estrecho (menor a 30 °C).
- La solubilidad del hierro en el líquido es inferior a 15 % para todas ellas.

b) Interacción líquido-sólido: Mojado e Infiltración

- Las cuatro aleaciones diseñadas presentan excelente capacidad de mojado, con un ángulo de contacto cercano a 0° y un tiempo de esparcimiento del líquido sobre el sólido inferior a 30 s, bajo todas las condiciones ensayadas de atmósfera y sustrato. Con ello, se prevé el desarrollo de microestructuras homogéneas, en el caso de incorporar dichas composiciones como aleaciones maestras, y cordones de soldaduras completos, si se aplican como aleación de aporte con la técnica de *sinter-brazing*.
- Tras inspeccionar la intercara gota-sustrato resultante de los ensayos de mojado, los sistemas A1, A2 y A3 se caracterizan por una intercara plana, típica de un mojado inerte, mientras que la aleación A4 da lugar a la formación de un cráter, como consecuencia de los procesos disolutivos que tienen lugar. Esta propiedad de A4, permitirá el control de la penetración del líquido en el sólido durante los ensayos de soldadura.
- Los ensayos de infiltración muestran que A1, A2 y A3 penetran en la red de poros del sustrato, favoreciendo la difusión homogénea de elementos de aleación en la microestructura durante la sinterización. En cuanto a la aleación A4, el poder disolutivo del líquido formado cierra la porosidad superficial, frenando la infiltración de la fase líquida.

c) Análisis dimensional

- Los ensayos de dilatometría con probetas de acero que contienen el formador de fase líquida en mezcla, proporcionan valores de tolerancias dimensionales ajustadas, siendo similares o incluso más ajustados que los valores recopilados en la literatura con otras fases líquidas para las mismas aplicaciones.

d) Selección de composiciones según su aplicación

A partir de las características de las fases líquidas diseñadas, se han diferenciados dos grupos según su aplicación:

- Debido a la excelente capacidad de mojado, junto con la ausencia de procesos disolutivos y la capacidad de infiltración, las composiciones A1, A2 y A3 se proponen como aleaciones maestras que promueven la sinterización con fase líquida de aceros de baja aleación.
- Debido a la buena capacidad de mojado de A4, junto con el carácter disolutivo detectado que frena la infiltración del líquido en la red de poros del sustrato, se estudia la versatilidad de esta composición como aleación maestra para sinterización de aceros en presencia de una fase líquida, y como aleación de aporte en ensayos de soldadura aplicando la técnica de sinter-brazing.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bernardo, E., Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M., *New findings on the wettability and spreading of copper on iron base substrates*. International Journal of Powder Metallurgy, 2015. **51**(4): p. 29-36.
2. Danninger, H., Garmendia Gutierrez, J. M., Ratzi, R., Seyrkammer, J., *Reactive sinter brazing of ferrous PM parts using iron-carbon fillers*. Powder Metallurgy Progress, 2010. **10**: p. 121-132.
3. Itoh, K., Oshima, T., Takao, H., *Copper brazing filler metal*. 2012, Kabushiki Kaisha Toyota: USA.
4. Sokolowski, P.K., Murphy, T. F., Lindsley, B. A., *Considerations in sinter-brazing PM components*. Powder Metallurgy Industry, 2012(1): p. 9-16.
5. Jang, J.S.C., Shih, H. P., *Evolution of the microstructure of AISI 304 stainless steel joint brazed by mechanically alloyed nickel base filler with different silicon content*. Journal of Material Science and Letters, 2003. **22**: p. 79-82.
6. Oro, R., *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización en fase líquida de aceros al Mn-Si*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2012, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
7. *ASM Handbook: Alloy Phase Diagram*. Vol. 3. 1992: ASM International.
8. Gomez-Acebo, T., Sarasola, M., Castro, F., *Calphad computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*. Calphad, 2003. **27**(3): p. 325-334.
9. Bernardo, E., *Optimización de fases líquidas para la sinterización de aceros: efecto en la microestructura y comportamiento dimensional*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2014, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
10. Gierl-Mayer, C., Stepan, T., Sun, J., Danninger, H. *Reduction of oxidised steel compacts during the sintering process*. in *Euro PM2015 (Technical session: Sintering I)*. 2015. Reims, France: EPMA.
11. Gierl-Mayer, C., Oro Calderón, R., Danninger, H., *The Role of Oxygen Transfer in Sintering of Low Alloy Steel Powder Compacts: A Review of the "Internal Getter" Effect*. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2016. **68**(3): p. 920-927.
12. Oro, R., Gierl-Mayer, C., Danninger, H. *The challenge of sintering steels with new alloying compositions*. in *Euro PM2015 (Technical session: Sintering I)*. 2015. Reims, France: EPMA.
13. Oro, R., Campos, M., Gierl-Mayer, C., Danninger, H., Torralba, J. M., *New alloying systems for sintered steels: critical aspects of sintering behavior*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015. **46A**: p. 1349-1359.
14. Mocarski, S., *Patent US4382818*, Ford Motor Co. 1983.
15. Salack, A., Selecka, M., *Manganese in Powder Metallurgy*. 2012: Springer Science Cambridge International Science Publications Ltd.
16. Selecká, M., Šalak, A., Danninger, H., *The effect of boron liquid phase sintering on properties of Ni-, Mo- and Cr-alloyed structural steels*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **141**(3): p. 910-915.
17. Eustathopoulos, N., *Wetting by Liquid Metals - Application in Materials Processing: The Contribution of the Grenoble Group*. Metals 2015. **5**: p. 350-370.
18. Hoeganaes, *Ancorbraze 72 0715-ANCORBRAZE 72-DASP-2 datasheet*. 2015.

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

19. Galán-Salazar, A., Campos, M., Torralba, J. M., Kjellén, L., Mårs, O., *The base material: a key factor in sinter-brazing*. Metal Powder Report, 2017. **72**(5): p. 349-354.
20. Gómez-Acebo T., S., M., Castro, F., *Systematic search of low melting point alloys in the Fe-Cr-Mn-Mo-C system*. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 2003. **27**(3): p. 325-334.
21. Kozlova, O., Voytovych, R., Protsenko, P., Eustathopoulos, N., *Non-reactive versus dissolutive wetting of Ag-Cu alloys on Cu substrates*. Journal of Materials Science, 2010. **45**(8): p. 2099-2105.
22. Yin, L., Murray, B. T., Su, S., Sun, Y., Efraim, Y., Taitelbaum, H., Singler, T. J., *Reactive wetting in metal-metal systems*. Journal of Physics Condensed Matter, 2009. **21**(46).
23. Mocarski, S., *Patent US4071354*, F.M. Co, Editor. 1983.
24. Mocarski, S., Chernenkoff, R., McHugh, C. O., Yeager, D. A., Chernenkoff, R. A., Chernenkoff, R. A., *Patent DE197556608-A1; CA2226242-A, US5872322-A, DE19756608-C2, Ford Global Technologies Inc; Ford Motor Co Canada Ltd*. 1998.
25. Mocarski, S., Hall, D. W., Chernenkoff, R. A., Yeager, D. A., McHugh, C. O., *Master Alloys to Obtain Premixed Hardenable Powder Metallurgy Steels*. Powder Metallurgy 1996. **39**(2): p. 130-137.
26. Lancaster, J.F., *Metallurgy of Welding*. 6th ed. 1998: Woodhead Publishing Ltd.
27. Savitskii, A.P., *Liquid phase sintering of the systems with interacting components*. 1993, Tomsk, Russia: Russian Academy of Science.
28. German, R.M., Suri, P., Park, S. J., *Review: liquid phase sintering*. Journal of Material Science, 2009. **44**: p. 1-39.
29. Danninger, H., *Homogenization and pore formation during sintering with transient liquid phase*. Powder Metallurgy International, 1988. **20**(1): p. 21-25.
30. Zovas, P.E., *Activated and liquid-phase sintering - progress and problems*. Journal of Metals, 1983. **35**(1): p. 28-33.
31. German, R.M., Dunlap, J. W., *Processing of iron-titanium powder mixtures by transient liquid phase sintering*. Metallurgical transactions, A: Physical metallurgy and materials science, 1986. **17A**(2): p. 205-213.
32. Bernardo, E., Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M., *Wetting phenomena for liquid Cu and Cu alloys on Fe-base substrate*. Advance Powder Technology, 2016. **27**: p. 1027-1035.
33. Kumar, G., Prabhu, K. N., *Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2007. **133**(2): p. 61-89.
34. Liu, G.W., Valenza, F., Muolo, M. L., Qiao, G. K., Passerone, A., *Wetting and interfacial behavior of Ni-Si alloy on different substrates*. Journal of Material Science, 2009. **44**(22): p. 5990-5997.
35. Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M., *Study of high temperature wetting and infiltration for optimizing liquid phase sintering in low alloy steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 2012. **55**(3): p. 180-190.
36. Sobczak, N., Singh, M., Asthana, R., *High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems - Some methodological issues*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. **9**(4-5): p. 241-253.
37. Danninger, H., Gierl, C., *Process in PM steel compacts during initial stages of sintering*. Material Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): p. 49-55.

4. DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES

38. Danninger, H., Gierl, C., Kremel, S., Leitner, G., Jaenicke-Roessler, K., Yu, Y., *Degassing and deoxidation processes during sintering of unalloyed and alloyed PM steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. **2**(3): p. 125-140.
39. Oro, R., Campos, M., Torralba, J. M., Capdevila, C., *Lean steels in PM through the use of Mn-Si master alloys: alloy design and sintering performance*. Journal of Powder Metallurgy, 2013. **55**(4).
40. Dezellus, O., Eustathopoulos, N., *Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals*. Journal of Material Science, 2010. **45**(16): p. 4256-4264.
41. Eustathopoulos, N., Nicholas, M. G., Drevet, B., *Wettability at high temperatures*, in *Pergamon Materials Series*. 1999.
42. Protsenko, P., Terlain, A., Traskine, V., Estathopoulos, N., *The role of intermetallics in wetting in metallic systems*. Scripta Materialia, 2001. **45**(12): p. 1439-1445.
43. Šalak, A., *Ferrous powder metallurgy*. 1995, Cambridge: Cambridge International Science Publishing.
44. Protsenko, P., Kozlova, O., Voytovych, R., Estathopoulos, N., *Dissolutive wetting of Si by molten Cu*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(16): p. 5669-5671.
45. Protsenko, P., Garandet, J. P., Voytovych, R., Eustathopoulos, N., *Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu*. Acta Materialia, 2010. **58**(20): p. 6565-6574.
46. Galán-Salazar, A., Campos, M., Torralba, J. M., Kjellén, L., Mårs, O. *New designed alloys suitable for sinter-brazing for low alloy PM steels*. in *World PM2016 (Sintered Steels - New alloying systems)*. 2016. Hamburg, Germany: EPMA.
47. Kozlova, O., Voytovych, R., Devismes, M. F., Eustathopoulos, N., *Wetting and brazing of stainless steel by copper-silver eutectic*. Materials Science and Engineering A, 2008. **495**: p. 96-101.
48. Persson, U. *Iron based brazing filler metals for high temperature brazing*. in *37th International Brazing and Soldering Symposium*. 2010. Atlanta, Georgia, USA: American Welding Society.
49. Durand-Charre, M., *Microstructure of Steels and Cast Irons*. 2004: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
50. Bernardo, E., Campos, M., Torralba, J. M., Gierl, C., Danninger, H., Frykholm, R. *Lean steels modified with a new Cu-based master alloy: influence of process parameters in dimensional and sintering behaviour*. in *Euro PM2013*. 2013. Gothenburg, Sweden.
51. Danninger, H., Gierl, C., *New Alloying Systems for Ferrous Powder Metallurgy Precision Parts*. Science of Sintering, 2008. **40**(33-46).
52. Liu, J.X., German, R. M., *Rearrangement densification in liquid-phase sintering*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001. **32A**(12): p. 3125-3131.

5

Sinterización con Fase Líquida

<i>5.1 Desarrollo de la Microestructura</i>	<i>97</i>
<i>5.2 Propiedades Mecánicas.....</i>	<i>101</i>
<i>5.3 Conclusiones Parciales</i>	<i>106</i>
<i>Referencias Bibliográficas</i>	<i>108</i>

5. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA

En este capítulo se estudian las características microestructurales de aceros sinterizados (polvo base Fe atomizado en agua y Fe prealeado con Cr) modificados con las aleaciones maestras diseñadas en esta investigación. Además, se evalúa el comportamiento mecánico mediante ensayos de tracción y dureza.

Para alcanzar los objetivos planteados en este apartado, se emplean probetas con composición Fe-0,6C-2A, siendo A la fracción de aleación maestra introducida en el acero. Concretamente, se estudia el comportamiento de A2, A3 y A4¹ como aleaciones maestras formadoras de fase líquida para la sinterización de aceros. Con el fin de controlar la porosidad secundaria, es recomendable emplear polvos finos (< 45 μm) de aleación maestra [1]. En la Tabla 5. 1 se muestra un resumen de las probetas sinterizadas, así como las condiciones de los ensayos realizados en este capítulo.

Tabla 5. 1. Análisis de aceros modificados con las aleaciones maestras A2, A3 y A4.

COMPOSICIÓN (% EN PESO)	PREPARACIÓN PROBETAS	SINTERIZACIÓN	EVALUACIÓN
Fe-0,6C-2A2			
Fe -0,6C-2A3			
Fe -0,6C-2A4	$\phi = 16 \text{ mm}$ 600 MPa	1120 °C 30 min	<ul style="list-style-type: none">• <u>Microestructura</u>• <u>Resistencia a Tracción</u>• <u>Dureza</u>
(Fe-1,8Cr)-0,6C-2A2	Prensa Uniaxial	5 °C/min N ₂ -10H ₂	
(Fe-1,8Cr)-0,6C-2A3			
(Fe-1,8Cr)-0,6C-2A4			

5.1 DESARROLLO DE LA MICROESTRUCTURA

En la Figura 5. 1 se muestran las microestructuras obtenidas tras la sinterización de aceros modificados con aleaciones maestras, las cuales forman una fase líquida durante la sinterización e infiltran por la red de poros del Fe, favoreciendo la distribución de los elementos de aleación en la microestructura final. En la columna de la izquierda de la imagen se encuentran las microestructuras de aceros con polvo base Fe y en la columna derecha aquellos que contienen Fe prealeado con Cr (Fe-1,8Cr).

El desarrollo microestructural está condicionado por la presencia del líquido durante el ciclo de sinterización, la interacción con el sólido y por los fenómenos de difusión en

¹ La aleación maestra A1 ya ha sido extensamente estudiada en [1].

estado sólido. En primer lugar, en torno a 800 °C comienza la difusión de C en la matriz de Fe [2, 3], que se distribuye homogéneamente en la mezcla. Cuando se alcanza la temperatura de *sólidus* de la aleación maestra, se forma la fase líquida transitoria. El líquido, dependiendo de su carácter disolutivo ($S_{Fe \rightarrow L} \sim 6\%$ peso para las aleaciones A2 y A3, y $S_{Fe \rightarrow L} \sim 15\%$ peso en el caso de A4), disuelve las partículas de Fe hasta que su composición se satura en Fe, y comienza la solidificación. Una vez que se ha consumido todo el líquido, comienza la difusión en estado sólido.

Tras examinar la microestructura de los aceros modificados con A2 y A3 no se detecta presencia de líquido tras la sinterización, lo cual se relaciona con la mayor tendencia de infiltración del líquido frente a la disolución del sólido, propiedades vistas en el Capítulo 4. En ausencia de procesos disolutivos y en presencia de excelentes capacidades de mojado e infiltración, la fase líquida formada es capaz de esparcirse rápidamente por la red de poros del acero, dando lugar a una distribución homogénea de elementos de aleación y, por lo tanto, a una microestructura homogénea. Para las composiciones base Fe se obtiene una microestructura ferrítico-perlítica. Sin embargo, cuando se emplea Fe-1,8Cr como polvo base, aumenta la templabilidad del acero, resultando una microestructura con una gran cantidad de perlita fina.

Cuando se modifican los aceros introduciendo A4 como aleación maestra, debido al carácter disolutivo de la fase líquida formada, es posible encontrar zonas con alta concentración de elementos de aleación, donde se encontraba inicialmente la partícula de aleación maestra. Esta localización de aleantes aumenta la templabilidad del acero en esas zonas, dando lugar a microestructuras más heterogéneas. El acero con polvo base Fe presenta una microestructura compuesta por ferrita y perlita, con perlita muy fina concentrada alrededor de la posición inicial de las partículas de A4. Al emplear polvo de Fe prealeado con Cr (Fe-1,8Cr), aumenta la templabilidad del material y la microestructura está compuesta por perlita fina, con líquido residual alrededor de los poros secundarios.

5. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA

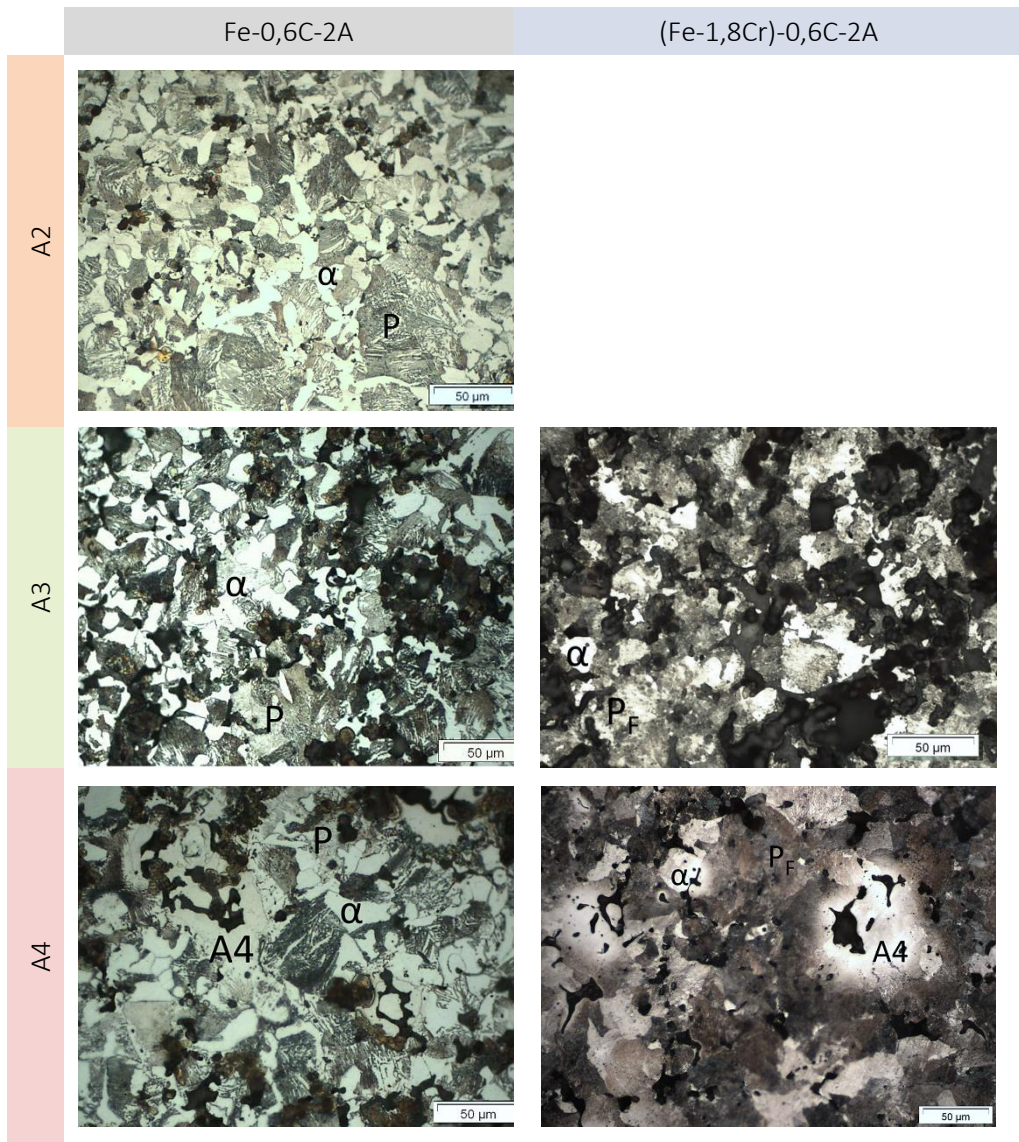


Figura 5. 1. Microestructura de los aceros sinterizados con fase líquida.
α: ferrita, P: perlita, P_F: perlita fina.

Con el fin de conocer la distribución de elementos de aleación en la microestructura de los aceros sinterizados, con ayuda del microscopio electrónico de barrido, se han realizado análisis de línea (ver Figura 5. 2) partiendo de los poros de mayor tamaño, que se corresponden con la porosidad secundaria formada a partir de la fusión y difusión de las partículas de aleación maestra incorporadas.

5. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA

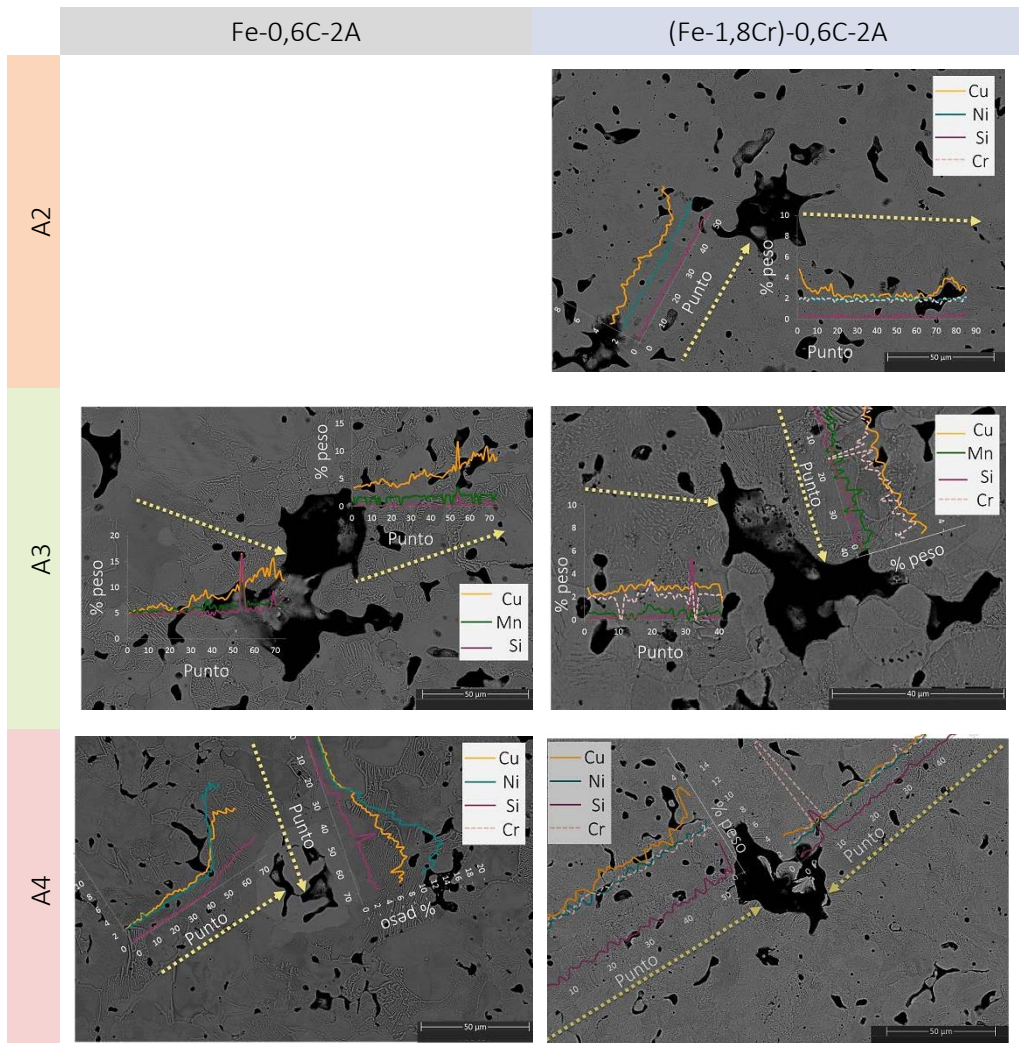


Figura 5. 2. Distribución de aleantes en los aceros sinterizados con fase líquida.

El sistema de aleación A2 contiene principalmente Cu en su composición, y en las gráficas obtenidas con el análisis de línea no se detecta un contenido en Cu alrededor de la porosidad secundaria mayor al 10 %, pudiendo observar que éste se ha ido distribuyendo por el sólido. En referencia al Ni y Si, se aprecia que se encuentran regularmente distribuidos por la microestructura. En cuanto a la aleación A3 se aprecia un comportamiento similar, donde el Cu no queda concentrado en la posición inicial donde se fundió la partícula de aleación maestra y el Mn se esparce homogéneamente. Para el Si, se detecta una distribución homogénea, con algunos puntos cerca del poro secundario donde se halla en mayor concentración. La distribución homogénea de elementos de aleación observada para estas dos aleaciones se debe al mojado inerte del

sistema, en ausencia de procesos disolutivos. Es por ello, que el líquido tiene la capacidad de esparcirse rápidamente por la microestructura del acero, aumentando la capacidad de difusión de los elementos de aleación. Por otro lado, cabe resaltar la ausencia de compuestos FeSi en la microestructura de los aceros modificados. Dichos precipitados se caracterizan por ser duros y frágiles, lo que afectaría negativamente a las propiedades mecánicas del material.

En los aceros sinterizados en presencia del líquido formado por A4, se observa cómo todos los elementos de aleación presentes se encuentran altamente concentrados en los poros secundarios. Debido a los procesos disolutivos que ocurren, disminuye la capacidad de infiltración del líquido en la red de poros del hierro, por lo que los elementos de aleación quedan concentrados alrededor de las partículas de aleación maestra (ver Figura 5. 3 y su relación con Figura 1.3). En resumen, las aleaciones A2 y A3, de bajo carácter disolutivo proporcionan microestructuras homogéneas ferrítico-perlíticas, mientras que la aleación maestra A4 favorece la formación de microestructuras heterogéneas del tipo ferrita-perlita con zonas altamente aleadas en torno a los poros secundarios, como consecuencia del carácter disolutivo de dicho sistema de aleación.

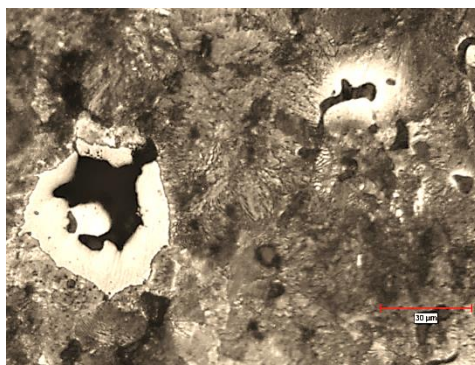


Figura 5. 3. Microestructura del acero (Fe-1,8Cr)-0,6C-2A4.

5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

A continuación, se evalúa el comportamiento mecánico de los aceros sinterizados con adiciones de aleación maestra (A2, A3 y A4). Con este objetivo, se obtienen las curvas tensión-deformación en ensayos de tracción, se obtienen los valores de dureza de las microestructuras sinterizadas y se analiza la superficie de fractura. En la Tabla 5. 2 se recogen las propiedades mecánicas evaluadas para los aceros sinterizados con las aleaciones maestras diseñadas en esta tesis.

A la vista de los valores de la tabla, se observa que los aceros que contienen las aleaciones A2 y A3 presentan mayores valores de resistencia a tracción y dureza, con una menor capacidad de deformación, en comparación con los aceros aleados con la aleación maestra A4. Dicha diferencia radica en el grado de homogeneidad de las microestructuras obtenidas, el cual se encuentra íntimamente ligado al carácter disolutivo de la fase líquida formada por la aleación maestra durante el ciclo de sinterización. Al aumentar el carácter disolutivo del líquido, como es el caso de A4, la microestructura formada es más heterogénea debido a las zonas altamente aleadas

5. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA

alrededor de los poros secundarios y, como consecuencia, las propiedades mecánicas disminuyen [1].

Tabla 5. 2. Propiedades mecánicas de los aceros sinterizados con A2, A3 y A4.

ACERO (% PESO)	RESISTENCIA A TRACCIÓN (MPa)	DEFORMACIÓN A ROTURA (%)	DUREZA (HV10)
Fe-0,6C-2A2	533±21	3,9±0,6	153±23
Fe-0,6C-2A3	560±14	4,6±0,2	137±10
Fe-0,6C-2A4	486±7	5,3±0,2	133±5
(Fe-1,8Cr)-0,6C-2A2	683±30	4,2±0,7	217±8
(Fe-1,8Cr)-0,6C-2A3	726±9	4,5±0,1	200±12
(Fe-1,8Cr)-0,6C-2A4	702±8	4,6±0,1	198±10

Si comparamos, los aceros obtenidos a partir de Fe prealeado con Cr (Fe-1,8Cr) presentan mayores valores de dureza y resistencia a tracción, a la par que menor deformación, puesto que se produce el endurecimiento del acero por solución sólida del Cr en el Fe. Por otro lado, al introducir Cr en el sistema aumenta la templabilidad del acero, lo que favorecer la formación de microestructuras más finas, estando principalmente compuestas por perlita fina.

Asimismo, se realiza una comparativa de las propiedades de los aceros diseñados en la presente investigación con aceros comerciales de baja aleación, sinterizados a 1120 °C en N₂-H₂ y con un valor de densidad entre 7,0 y 7,1 g/cm³ [4]. En la Figura 5. 4, se representan los valores de tensión-deformación obtenidos a tracción para los aceros estudiados en relación a aceros comerciales fabricados a partir de Fe prealeado (CrA, CrM, CrL, Astaloy) y Fe predifundido (Distalloy SA, AB y AE), así como otros que contienen un formador de fase líquida en su composición, como Cu u otras aleaciones maestras (FL) [1, 5]. De esta manera se muestran las áreas que cubrirían cada una de estas tres familias dentro de este mapa de propiedades.

Se puede observar en el gráfico que los aceros base Fe con incorporación de las aleaciones maestras propuestas (A2, A3 y A4) presentan una capacidad de deformación altamente competitiva considerando la familia de aceros fase líquida incorporada.

Por otro lado, al considerar los aceros diseñados con polvo base Fe prealeado con Cr [(Fe-Cr)-C-Ai], es posible mantener la resistencia a tracción y aumentar la capacidad de deformación del acero. Consecuentemente, las aleaciones maestras diseñadas en esta tesis confieren al acero unas propiedades competitivas comparables con las industriales.

5. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA

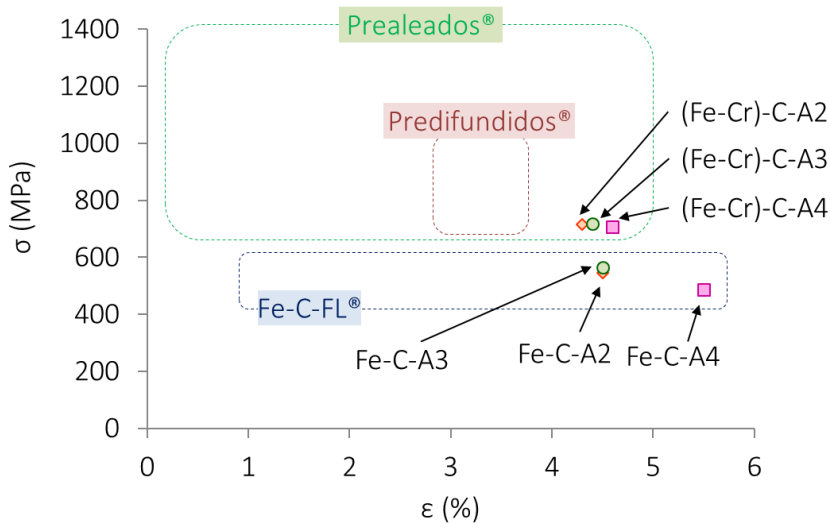


Figura 5. 4. Comparativa de propiedades mecánicas de los aceros diseñados frente a grados comerciales [1, 4].

En cuanto a las medidas de dureza, la Figura 5. 5 representa los valores de dureza frente a la resistencia a tracción asociados a los aceros propuestos y a distintas composiciones comerciales. A la vista de los resultados obtenidos, se puede apreciar que, tanto los aceros base Fe modificados con A2, A3 y A4, como los aceros base Fe prealeado con Cr propuestos en la investigación, revelan valores de dureza comparables con las composiciones comerciales de referencia, incrementándose el valor añadido de las aleaciones maestras diseñadas en el presente proyecto de investigación.

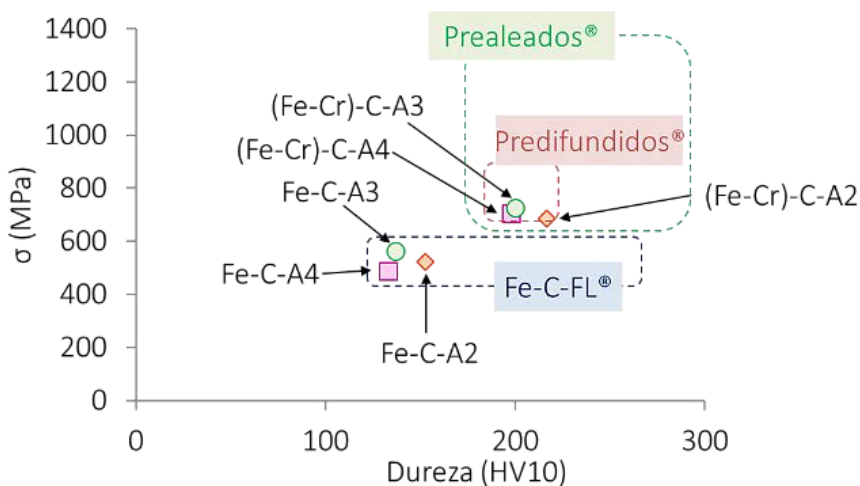


Figura 5. 5. Dureza y resistencia a tracción de los aceros diseñados y comparativa con composiciones de uso comercial [4].

5. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA

Adicionalmente, el análisis de la superficie de fractura tras los ensayos de tracción revela los mecanismos de fallo del acero en función de su microestructura, complementando la información relativa al comportamiento mecánico de los materiales [6-10]. La Figura 5. 6 muestra la superficie de fractura de los aceros desarrollados en esta investigación.

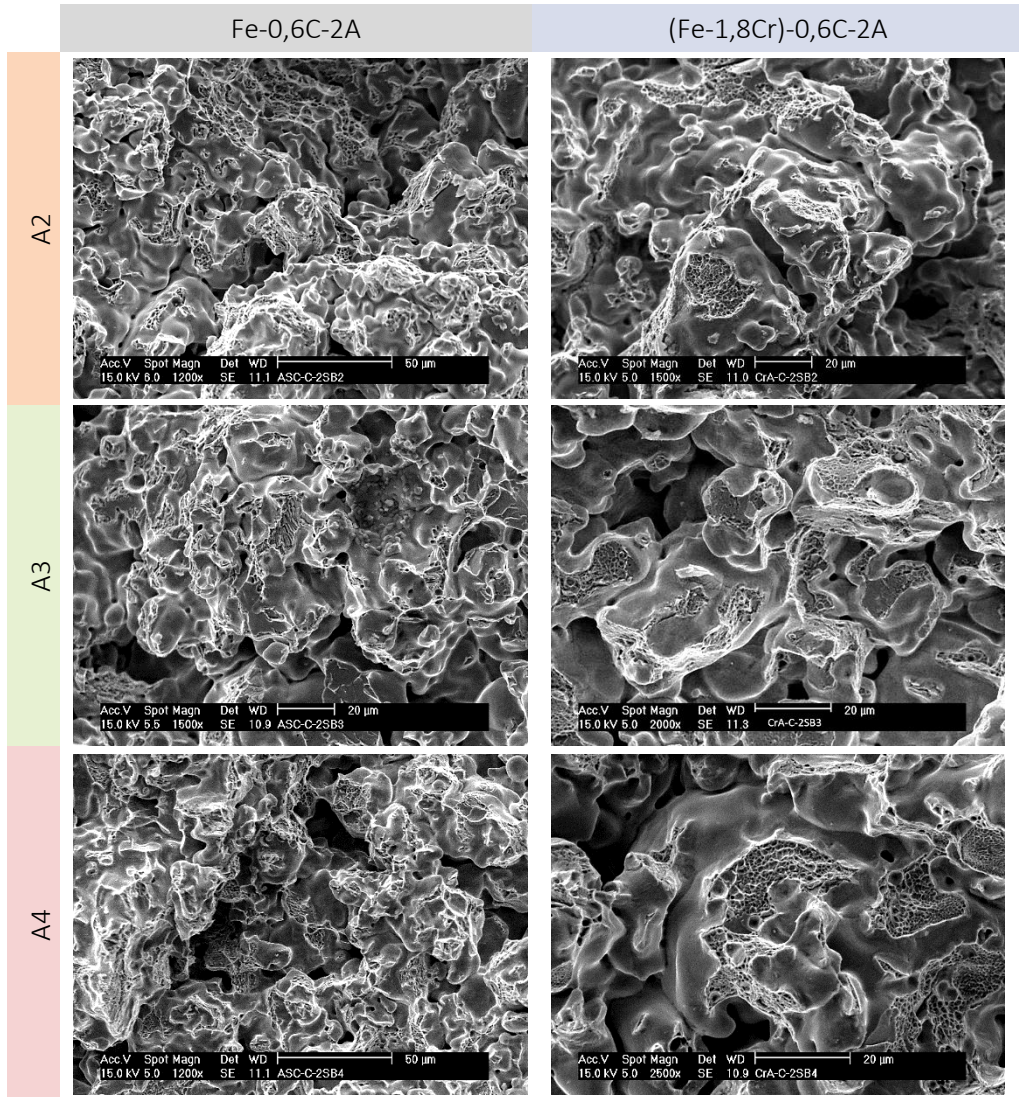


Figura 5. 6. Superficie de fractura de aceros los sinterizados con aleación maestra.

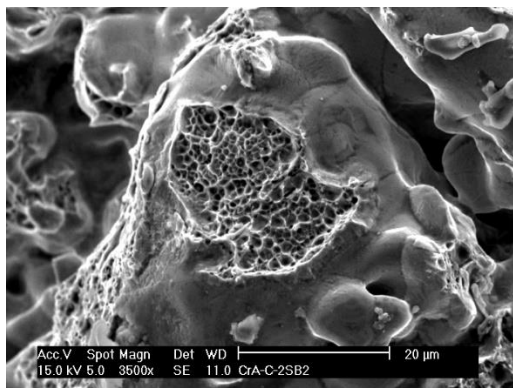
5. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA

A la vista de las micrografías, todas las composiciones ensayadas presentan un micromecanismo de fractura mayoritariamente dúctil por coalescencia de microvacíos como principal micromecanismo de fallo, asociado con la presencia de granos de ferrita y perlita (ver detalle en Figura 5. 7).

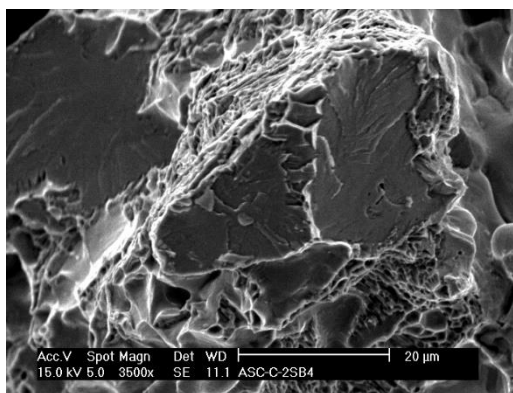
Este tipo de fallo está relacionado con altos niveles de deformación plástica a nivel local, lo cual es consistente con las propiedades mecánicas obtenidas previamente. Además, en el caso de los aceros con polvo de Fe prealeado con Cr (Figura 5. 6 derecha), debido a la presencia de perlita más fina en la microestructura, los microvacíos encontrados también son más finos y alargados [1, 10], por la cercanía entre las lamelas de ferrita y cementita, produciéndose un aumento de las propiedades del material.

Por otro lado, se detectan zonas de decohesión transgranular (clivaje) en todos los aceros propuestos, las cuales corresponden con fractura de baja energía a través de planos cristalográficos de bajo índice, cuando el movimiento de dislocaciones está altamente restringido por presencia de defectos y el deslizamiento de planos se ve impedido [6]. En la Figura 5. 7 se puede apreciar el detalle de un plano de decohesión. Dichas zonas de clivaje se asocian al fallo frágil de las láminas de cementita en la perlita y suelen hallarse en la cercanía de los poros

FALLO DÚCTIL DE GRANOS DE FERRITA Y PERLITA



CLIVAJE TRANSGRANULAR



ÓXIDOS MN-SI

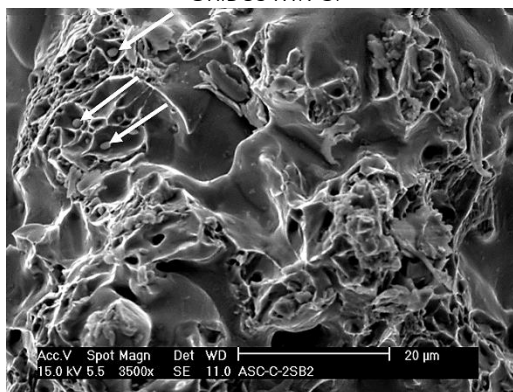


Figura 5. 7. Detalles destacables de las superficies de fractura analizadas.

secundarios [1, 10], en los cuales aumenta la templabilidad localizada por mayor concentración de aleantes.

Finalmente, el comportamiento mecánico se ve influenciado por la presencia de inclusiones dentro de los microvacíos dúctiles, como se indica en la micrografía de la Figura 5. 7 con flechas. Estas partículas son óxidos ricos en elementos con elevada afinidad por el oxígeno [1, 5], como Si y Mn, que dificultan la formación de los cuellos de sinterización y la reducción de los mismos, al quedar atrapados en el interior de los mismos [11-14]. La Figura 5. 8 representa un esquema de cómo se forma el microvacío dúctil al aplicar carga y cómo influye la presencia de inclusiones dentro de éste.

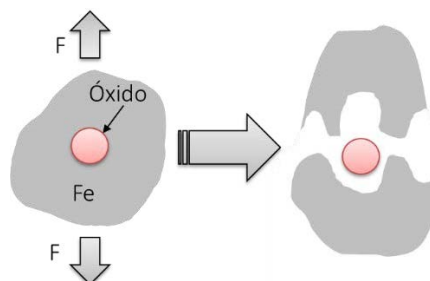


Figura 5. 8. Esquema de fractura de un microvacío con una inclusión de óxido en el interior del mismo.

5.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Tras la sinterización de aceros que utilizan las aleaciones maestras formadoras de fase líquida diseñadas en esta tesis (A2, A3 y A4) y como aleaciones portadoras de elementos de aleación, el análisis de la microestructura desarrollada y de su comportamiento mecánico frente a otras calidades comerciales o de referencia en la literatura, se pueden remarcar las siguientes conclusiones:

a) Análisis microestructural

- El grado de homogeneidad de la microestructura depende del carácter disolutivo de la fase líquida formada. Cuando el líquido es no disolutivo (aleaciones maestras A2 y A3), la microestructura obtenida es homogénea y está formada por ferrita y perlita. En el caso de la aleación A4, la microestructura también consiste en ferrita y perlita, pero se encuentran zonas de líquido alrededor de la porosidad secundaria, como consecuencia del mojado disolutivo de este sistema.
- Si el polvo base Fe está prealeado con Cr, aumenta la templabilidad del acero y la microestructura pasa a estar formada fundamentalmente por perlita fina, para el caso de las tres aleaciones diseñadas. En el caso de A4, la microestructura vuelve a ser heterogénea, al existir zonas con líquido residual en torno a los poros secundarios, debido al mojado en presencia de procesos disolutivos.

b) Comportamiento mecánico

- Las microestructuras más homogéneas dan lugar a la mejora de las propiedades mecánicas. Los aceros sinterizados que contienen A2 y A3 presentan mayor resistencia a tracción y dureza, a la par que menor capacidad de deformación, en comparación con los aceros a los que se les añade A4. Asimismo, las propiedades mecánicas mejoran cuando el polvo base Fe está prealeado con Cr, por la formación de perlita fina.
- Al realizar una comparativa entre los aceros diseñados en esta tesis y grados comerciales o de referencia en la literatura, se aprecia la mejora de la ductilidad del material y se obtienen valores comparables en cuanto a dureza y resistencia máxima.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bernardo, E., *Optimización de fases líquidas para la sinterización de aceros: efecto en la microestructura y comportamiento dimensional*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2014, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
2. Momeni, M., Gierl, C., Danninger, H., *Powder Metallurgy Progress*, 2008. **8**(3): p. 183-189.
3. Šalák, A., *Ferrous powder metallurgy*. 1995, Cambridge: Cambridge International Science Publishing.
4. *Höganäs Iron and Steel Powders for Sintered Components*. 2002: Höganäs AB.
5. Oro, R., *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización en fase líquida de aceros al Mn-Si*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2012, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
6. *ASM Handbook: Fractography*. Vol. 12. 1992, USA: ASM International.
7. Danninger, H., Jangg, G., Weiss, B., Stickler, R., *Microstructure and mechanical properties of sintered iron part I: basic considerations and review of literature*. *Powder Metallurgy International*, 1993. **25**(3): p. 111-117.
8. Dudrová, E., Kabátová, M., *Fractography of sintered iron and steels*. *Powder Metallurgy Progress*, 2008. **8**: p. 59-75.
9. Broek, D., *Elementary Engineering fracture mechanics*. 1982, Netherlands: Martinus Nijhoff Publishers.
10. Bernardo, E., Galán-Salazar, A., Campos, M., Torralba, J. M., *A new approach to understand the contribution of the microstructure in the fracture behavior of sintered steels*. *International Journal of Powder Metallurgy*, 2016. **52**(2): p. 1-7.
11. Chasoglou, D., Hryha, E., Nyborg, L., *Effect of sintering atmosphere on the transformation of surface oxides during the sintering of chromium alloyed steels*. *Powder Metallurgy Progress*, 2009. **9**(3): p. 141-155.
12. Hryha, E., Gierl, C., Nyborg, L., Danninger, H., Dudrova, E., *Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese*. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(12): p. 3946-3961.
13. Hryha, E., Nyborg, L., *Oxide transformation during sintering of Cr and Mn prealloyed water atomized steel powder*. in *Euro PM2011*. 2011. Barcelona: EPMA.
14. Hryha, E., Dudrova, E., Nyborg, L., *On-line control of processing atmospheres for proper sintering of oxidation-sensitive PM steels*. *Journal of Materials Processing and Technology*, 2012. **212**(4): p. 977-987.

6

Sinter-Brazing

6.1 Análisis Microscópico de la Unión.....	112
I. Ensayos de sinter-brazing entre aceros pulvimetalúrgicos.....	112
II. Ensayos de sinter-brazing con sustratos disimilares.....	118
6.2 Propiedades Mecánicas de la Unión	119
I. Microdureza.....	119
II. Ensayos de Cizalla por tracción.....	120
6.3. Conclusiones Parciales	123
Referencias Bibliográficas	124

En este capítulo se presentan los resultados relacionados con los ensayos de soldadura de probetas de acero, mediante la técnica de *sinter-brazing*, aplicando la aleación A4 en forma de pasta como material de relleno, y bajo condiciones de sinterización reductoras (N_2-10H_2). Cabe recordar que el sistema A4 ha sido el único seleccionado como candidato para realizar uniones entre piezas de acero, debido a las propiedades que presenta la fase líquida y a su interacción con el sustrato sólido, tal y como se encuentra recogido en el Capítulo 4.

A continuación, los resultados más relevantes con respecto a las uniones realizadas se agrupan en dos partes:

- I. **Análisis microscópico de la unión:** mediante inspección por microscopía óptica y electrónica de barrido, se analiza la existencia de cordones de soldadura completos, la morfología y fases presentes en la unión, así como los fenómenos de erosión e infiltración del líquido.
- II. **Propiedades mecánicas:** para evaluar la resistencia de los cordones de soldadura obtenidos con la aleación diseñada, se toman valores de microdureza ($HV_{0,1}$) a lo largo de la unión, y se realizan ensayos de cizalla por tracción.

Cabe remarcar que en los análisis realizados se emplea como referencia la aleación comercial Ancorbraze72® (AB72), utilizada en la industria como material de relleno en la tecnología de *sinter-brazing*.

6.1 ANÁLISIS MICROSCÓPICO DE LA UNIÓN

Tras haber realizado los ensayos de soldadura entre probetas de acero, aplicando la técnica de *sinter-brazing* con la composición A4 como pasta de relleno, se ha realizado un estudio exhaustivo de la morfología de los cordones de soldadura formados. Los resultados obtenidos se comparan con las características de uniones soldadas bajo las mismas condiciones y aplicando AB72® [1] como material de relleno, con el propósito de evaluar la viabilidad de la aleación diseñada en esta tesis como posible producto comercial.

Como se describió en el procedimiento experimental del Capítulo 3, las uniones por *sinter-brazing* se han realizado entre aceros pulvimetalúrgicos (Fe-0,6C/Fe-0,6C y Fe-0,6C/Fe-1,5Mo-0,6C) y entre materiales disimilares (Fe-0,6C pulvimetalúrgico y Fe-0,5C obtenido por colada).

1. Ensayos de sinter-brazing entre aceros pulvimetalúrgicos

La producción de uniones empleando la tecnología *sinter-brazing*, entre sustratos en verde base hierro y aplicando la composición diseñada A4 como material de relleno, bajo una atmósfera de sinterización reductora (N_2-10H_2), permite evaluar la capacidad de la fase líquida diseñada como aleación de aporte para soldar aceros de baja aleación durante su ciclo de sinterización.

A partir del análisis realizado por Eusthatopoulos et al. [2] sobre las distintas configuraciones que se emplean a la hora de soldar piezas por *brazing*, se ha diseñado la disposición de los sustratos y del material de relleno para los experimentos llevados a cabo en esta investigación. Como se explica en el trabajo mencionado, se puede realizar la soldadura con los materiales colocados como un sándwich o por capilaridad. En el primer caso el material de relleno se coloca directamente sobre toda la superficie de unión entre ambos sustratos, mientras que en la soldadura por capilaridad la aleación que suelda se coloca fuera de la cavidad de unión y, al fundir es capaz de infiltrar por capilaridad y rellenar la unión. Este segundo esquema permite la producción de piezas con geometrías complejas, aunque requiere la formación de un líquido con excelente mojabilidad. En la Figura 6. 1 se recuerda el esquema de las probetas ensayadas y la actuación de la fase líquida.

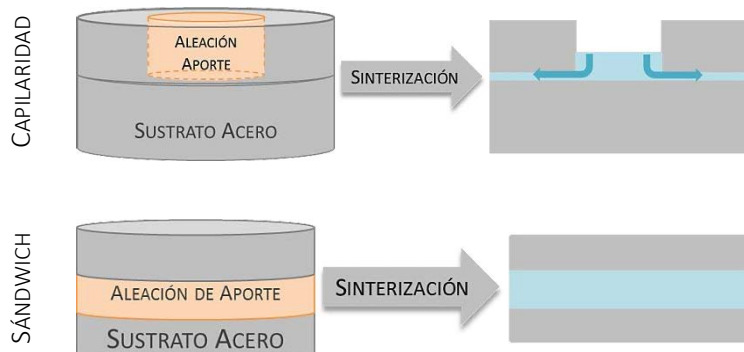


Figura 6. 1. Esquema de la posición de los sustratos y de la aleación de aporte para los ensayos de soldadura por *sinter-brazing*.

a) Soldadura por Capilaridad

Comenzando con los ensayos realizados por capilaridad, la Figura 6. 2 muestra el cordón de soldadura formado entre dos sustratos Fe-0,6C, donde se puede comprobar que éste es completo, lo que demuestra que la aleación A4 favorece con éxito la formación de uniones entre probetas de acero pulvimetalúrgico. Debido a la excelente mojabilidad que presenta el sistema de mojado A4-FeC-N₂H₂, la fase líquida, formada durante el proceso de sinterización de los sustratos en verde que se desean unir, es capaz de infiltrar por capilaridad en la cavidad de unión (ver el esquema en la Figura 6. 1) y esparcirse sobre la superficie sólida, rellenando todo el espacio de unión. Además, tal y como se indica en la Figura 6. 2 (izquierda), el carácter disolutivo de la fase líquida formada promueve zonas de erosión en el metal base, fenómeno que se discute más adelante en profundidad.

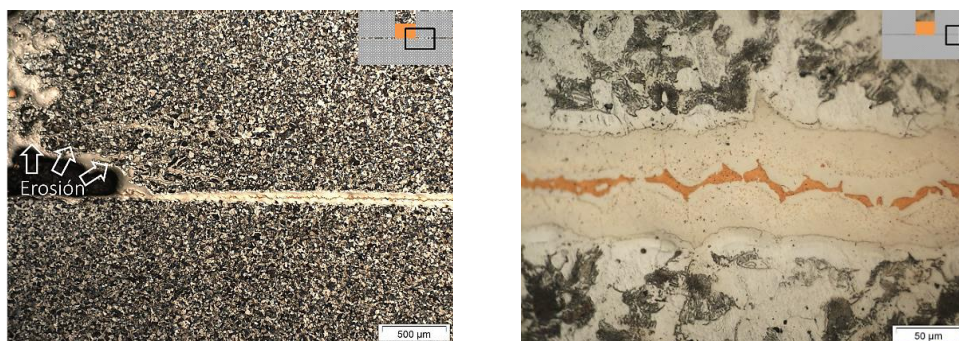


Figura 6. 2. Unión soldada por *sinter-brazing*: sustratos sinterizados Fe-0,6C y material de relleno A4. Vista general (izquierda), detalle del cordón de soldadura (derecha).

En cuanto a la morfología y a las fases presentes a lo largo del cordón de soldadura, cuyo detalle se observa en la Figura 6. 2, se puede apreciar que la composición A4 da lugar a un cordón poco complejo, es decir, no se observan precipitados o fases frágiles que comprometan las propiedades finales. En la literatura se recogen soldaduras realizadas bajo las mismas condiciones con otras aleaciones de aporte comerciales [3-6], donde se puede apreciar que las uniones presentan morfologías muy intrincadas, con precipitados o intermetálicos en el centro del cordón, así como en la frontera de éste con los sustratos. Dicha complejidad afectará negativamente a las propiedades de la unión. Además, como se aprecia en la Figura 6. 2, la aleación A4 no promueve la formación de fases frágiles en la microestructura del acero base en zonas de templeabilidad localizada por acumulación de aleantes. Para los ensayos realizados, los sustratos soldados presentan una microestructura homogénea, compuesta por ferrita y perlita, y no se detecta formación de martensita cerca de la unión como consecuencia de la localización de elementos de aleación. Estas características contribuirán en la resistencia del conjunto.

Los elementos de aleación se encuentran distribuidos en la soldadura según se indica en la Figura 6. 3. Las fases ricas en Fe, Ni y Si, con mayor temperatura de fusión, se encuentran más concentrados hacia los bordes de la unión, y son los constituyentes principales de la fase líquida encargada de disolver ligeramente el sustrato para cerrar la porosidad y frenar la penetración del líquido. En cuanto a la fase más rica en Cu (de contraste más claro en la imagen), se encuentra localizado a lo largo del centro del cordón, la última en solidificar. Dada su buena mojabilidad en condiciones reductoras, la fase líquida que proviene del Cu se esparce rápidamente para rellenar toda la unión.

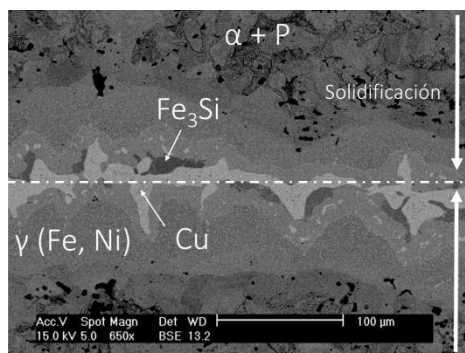


Figura 6. 3. Distribución de fases de la unión soldada entre sustratos Fe-0,6C.

Con análisis de imagen se ha medido la distancia que penetra la fase líquida en la red de poros de ambos sustratos, así como la distancia de erosión del metal base (ver Figura 6. 4). La distancia de infiltración representada es la misma para los sustratos superior e inferior, puesto que sólo se produce penetración del líquido en ambos sustratos debido al efecto de la capilaridad de los poros, siendo despreciable el efecto de la gravedad [7]. Se observa una infiltración simétrica en ambos sólidos, ya que el líquido penetra 500 μm en los dos sustratos. Dicho valor de distancia de

infiltración se considera óptimo para aplicaciones dentro del campo del *sinter-brazing*, ya que es similar al que se obtiene con otras aleaciones de aporte empleadas con en el mismo fin [5]. El hecho de que el líquido no infiltre completamente en la red de poros, quedando suficiente material para formar la soldadura, se debe a la presencia de un líquido disolutor que cierra la porosidad superficial y controla la infiltración.

La erosión se relaciona con las corrientes convectivas que se crean a causa del flujo de Marangoni cuando el material de relleno se encuentra fundido [8]. El proceso de *sinter-brazing* involucra la presencia de un líquido a alta temperatura (1120 $^{\circ}\text{C}$), lo cual viene acompañado de procesos de interdifusión y reacción química, junto con un gradiente de temperatura y de composición en la superficie del líquido, resultantes del esparcimiento y disolución simultáneos, dando lugar a una distribución no uniforme de tensiones superficiales que generan las corrientes de Marangoni [9-11]. En la Figura 6. 5, se muestra un esquema de la sección transversal del conjunto soldado y de cómo actúa el flujo de Marangoni, que disuelve en mayor medida los sustratos en aquellas zonas donde permanece mayor tiempo el líquido. Con la aleación de aporte diseñada en esta tesis se ha conseguido disminuir la erosión del metal base en un 50 %, con respecto a la comercial AB72® [5]. La gráfica de la Figura 6. 4 recoge los valores medidos, y en la micrografía de la Figura 6. 2 (izquierda) se puede ver dicho fenómeno.

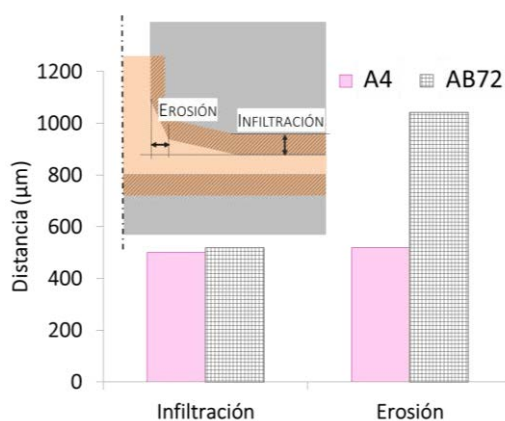


Figura 6. 4. Distancia de infiltración y erosión de la fase líquida. Aleación diseñada (A4) y grado comercial (AB72).

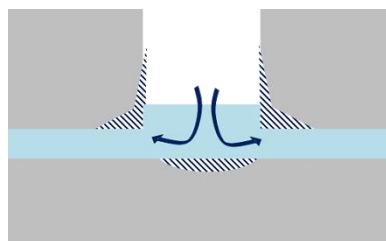


Figura 6. 5. Esquema del efecto Marangoni sobre el metal base.

b) Soldadura con configuración de sándwich

En la Figura 6. 6, se muestran los cordones de soldadura obtenidos entre distintos aceros pulvimetalúrgicos, tras realizar experimentos de *sinter-brazing* con configuración de sándwich, siendo A4 el material de relleno. En la izquierda de la imagen, la unión se ha realizado entre dos sustratos iguales, cuya composición nominal es Fe-0,6C, y a la derecha se puede observar la unión obtenida entre sustratos disimilares: el sustrato superior con composición nominal Fe-1,5Mo-0,6C y el inferior Fe-0,6C. A la vista de las micrografías, se puede apreciar que en ambos casos se produjo con éxito la unión completa de ambos componentes, donde el cordón presenta una morfología y distribución de fases similar a la configuración por capilaridad.

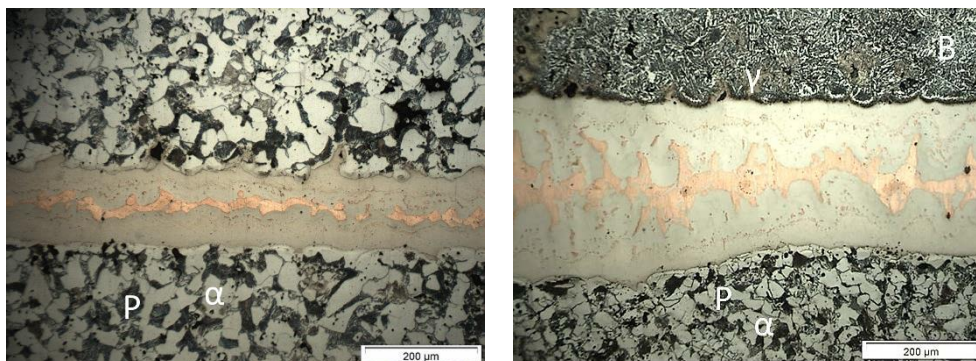


Figura 6. 6. Cordón de soldadura obtenido por *sinter-brazing*, con configuración de sándwich.
Relleno: A4. Sustratos Fe-0,6C (izquierda) y Fe-1,5Mo-0,6C y Fe-0,6C (derecha). α : ferrita, γ : austenita,
P: perlita y **B:** bainita superior.

Cabe resaltar la capacidad de la aleación de aporte diseñada A4 para unir sustratos de aceros disimilares, al cambiar la composición del sustrato superior y emplear Fe prealeado con Mo como polvo base (Figura 6. 2 derecha). En este caso, la presencia de Mo en el sustrato aumenta la templabilidad de éste, pudiendo apreciar una presencia mayoritaria de bainita superior, con algunas zonas de austenita cerca del cordón que mejoran la capacidad de deformación plástica del sistema. La presencia de austenita en la microestructura del acero se debe a la presencia de elementos gammágenos, como el Ni, en la composición del material de relleno. Por otro lado, y, a pesar del incremento de templabilidad por la presencia de Mo en la composición del sustrato de acero, no se observa la formación de fases frágiles como martensita, que puedan comprometer la integridad de la unión.

Por otro lado, al analizar la composición de las distintas fases detectadas en la unión entre aceros disimilares, no se observa la alteración de la distribución de dichas fases, ni de los elementos de aleación, como se ve en el análisis representado en la Figura 6. 7.

Además, el análisis de línea realizado a través del cordón no revela la difusión de Mo desde el sustrato superior hacia el cordón de soldadura.

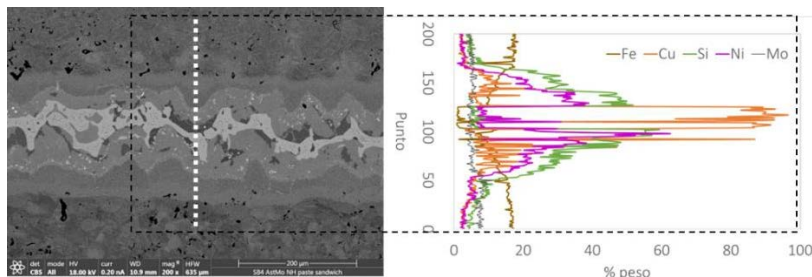


Figura 6. 7. Distribución de elementos de aleación en el cordón de soldadura realizado entre Fe-1,5Mo-0,6C y Fe-0,6C.

Por otro lado, se realizaron ensayos soldando otros sustratos disimilares con composición Fe-1,5Mo-0,6C y Fe-0,6C-2Cu, con el objetivo de analizar la interacción entre las dos fases líquidas formadas: el líquido transitorio formado por el Cu del sustrato inferior y la fase líquida que proviene de la aleación de aporte.

A la vista de la inspección por microscopía de la unión obtenida (ver Figura 6. 8), se constata que se ha obtenido un cordón de soldadura completo, con una infiltración máxima detectada de 200 μm . Cabe señalar que la mayoría de los componentes sobre los que se aplica una soldadura de estas características llevan Cu en su composición. Es por ello por lo que el estudio de la estabilidad dimensional cuando existe interacción entre dos fases líquidas distintas es un aspecto clave. Por lo tanto, se puede comprobar que la presencia de Cu líquido durante la sinterización en el sustrato inferior frena la infiltración de la aleación de aporte en la red de poros, siendo posible reducir la distancia de penetración de la aleación A4 a la mitad (ver infiltración con Fe-0,6C en Figura 6. 4). En definitiva, la presencia de dos fases líquidas durante la sinterización ha contribuido positivamente en el control de la estabilidad dimensional de los componentes soldados, ya que el Cu del sustrato frena la infiltración de la aleación de aporte en la red de poros, evitando la distorsión de los sustratos sinterizados y soldados.

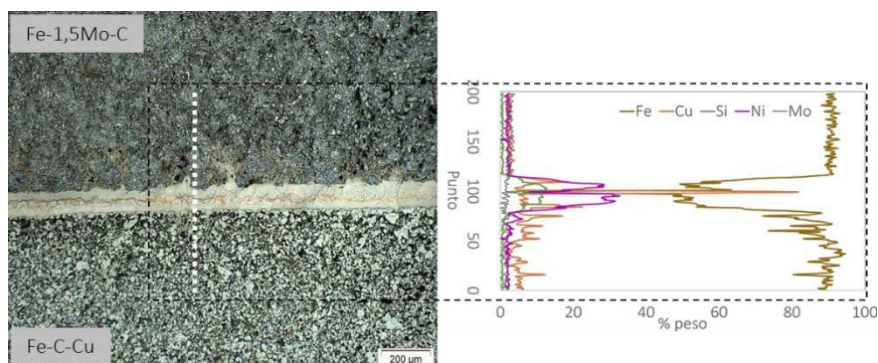


Figura 6. 8. Interacción de dos fases líquidas durante el proceso de sinter-brazing. Sustratos Fe-0,6C-2Cu y Fe-1,5Mo-0,6C, siendo A4 el material de relleno.

II. Ensayos de sinter-brazing con sustratos disimilares

Una de las ventajas de la soldadura por *sinter-brazing* es la versatilidad de esta técnica para unir materiales disimilares, es decir, componentes sinterizados con piezas obtenidas por colada [3]. El resultado obtenido, tras realizar la soldadura entre una muestra en verde (sustrato inferior, Fe-0,6C) y denso (sustrato superior, acero Fe-0,5C) aplicando como pasta la aleación A4, se observa en la Figura 6. 9. Como se puede apreciar, es un cordón de soldadura completo, que presenta la misma morfología y distribución de fases que para los experimentos anteriores, puesto que cambia el procesamiento de un sustrato, pero no la composición.

Por otro lado, se puede ver que la disolución de los sustratos por presencia de líquido es

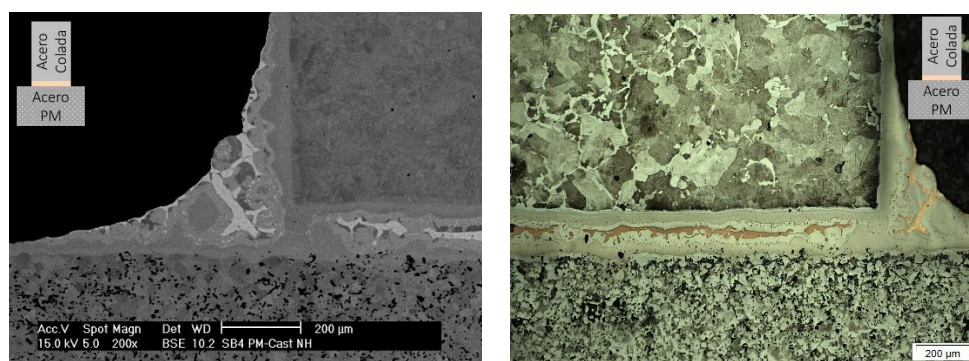


Figura 6. 9. Soldadura entre sustratos de acero denso (arriba) y pulvimetalúrgico (abajo).

insignificante y tampoco se ha detectado infiltración severa del líquido en el sustrato poroso por efecto de capilaridad o de la gravedad. Asimismo, se ha detectado la formación de un menisco, que se forma en los extremos de la unión cuando la fase líquida asciende ligeramente por las paredes del sustrato denso y, además, lo hace sin

erosionar el sólido. El menisco tiende a aparecer cuando el ángulo de contacto del sistema es inferior a 45° , y la presión de la atmósfera ejercida sobre los sustratos no excede a la presión de capilaridad de la cavidad de unión [2]. La formación del menisco es beneficiosa para el comportamiento de la unión [12].

6.2 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA UNIÓN

En este apartado se hace referencia a los experimentos realizados para caracterizar la resistencia de las uniones soldadas por *sinter-brazing*. Concretamente, se analizan perfiles de microdureza y la resistencia a cizalla por tracción, para uniones entre aceros sinterizados y soldados con pasta de A4.

1. Microdureza

Las medidas de dureza se han tomado sobre las distintas fases que se detectaron en la soldadura. La Figura 6. 10 recoge el perfil de microdureza a través de la unión realizada con la aleación propuesta en esta tesis, A4, y con la comercial AB72, en uniones realizadas entre sustratos sinterizados con composición Fe-0,6C.

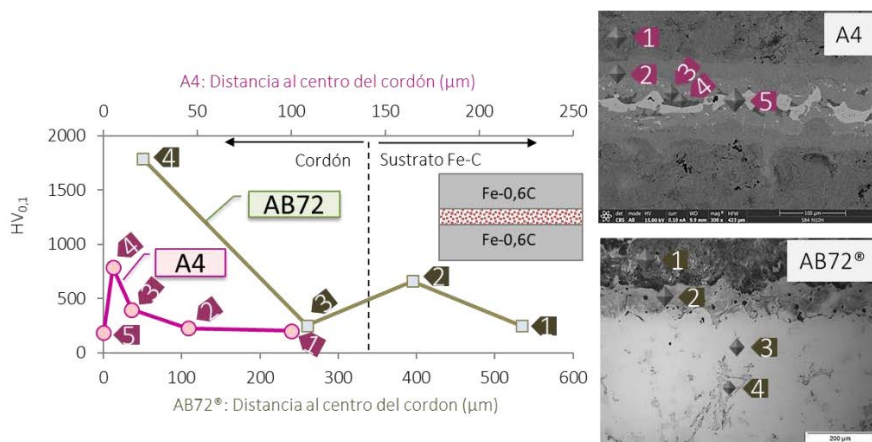


Figura 6. 10. Perfil de microdureza a través del cordón de soldadura realizado por *sinter-brazing* entre sustratos Fe-0,6C con la aleación de aporte diseñada (A4) y la comercial (AB72).

Como se puede apreciar, la unión realizada con A4 da lugar a un perfil de microdureza bastante más homogéneo que para el caso del grado comercial analizado, ya que se obtienen valores similares a través del cordón, en torno a 200-300 HV_{0,1}, que son dúctiles y previenen la nucleación y propagación de grietas [13]. En la zona 2 de contraste más oscuro (ver micrografía en Figura 6. 10) se obtuvo una medida de

microdureza de 900 HV_{0,1}, la cual corresponde con una fase rica en Si que propicia la formación de fases más duras [13-15].

En el caso de la aleación comercial AB72, se detectan zonas martensíticas en los bordes de la unión (zona 3), así como la presencia de precipitados muy duros (1900 HV_{0,1}) y frágiles (zona 4) debido a la presencia de B en esta aleación [16]. De acuerdo con otras aleaciones de aporte de referencia encontradas en la literatura para soldar aceros inoxidables aplicando la misma técnica y en vacío [13-15], al reducir la heterogeneidad de valores de dureza y la presencia de fases frágiles, es posible mejorar la integridad de los componentes obtenidos por soldadura.

La Figura 6. 1 muestra el perfil de microdureza con uniones realizadas con la aleación A4 como material de aporte entre distintos aceros, disimilares en composición o en su ruta de procesado. A la vista de la gráfica, se aprecia que la soldadura de aceros disimilares no provoca variaciones en el cordón de soldadura, ya que los perfiles obtenidos revelan valores similares de microdureza, así como la misma distribución de dichos valores, con respecto a la unión producida entre dos sustratos de acero iguales en composición y procesado (Fe-0,6C sinterizados). Por lo tanto, persiste la homogeneidad del cordón.

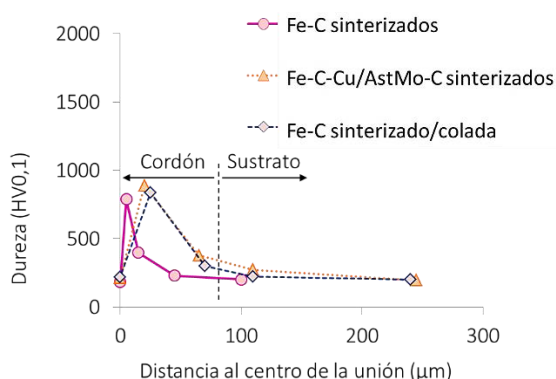


Figura 6. 11. Perfil de microdureza de las uniones realizadas con la aleación de aporte A4 entre sustratos con distintas composiciones de aceros sinterizados y aceros obtenidos por distintas rutas de procesado.

II. Ensayos de Cizalla por tracción

Las técnicas de unión que ocurren en presencia de una fase líquida permiten la producción de grandes series de piezas con una alta complejidad geométrica y elevada resistencia de la unión. La resistencia a la tracción a cizalla de sustratos solapados es uno de los aspectos más críticos de los cordones de soldadura, puesto que determinará la vida del conjunto ensamblado. El diseño del material de relleno es uno de los puntos clave a la hora de producir uniones soldadas, ya que el comportamiento del líquido formado y la interacción líquido-sólido-atmósfera tendrán una gran influencia sobre la integridad final de la pieza, directamente relacionada con la morfología y composición del cordón de soldadura resultante.

Tras realizar los ensayos de cizalla por tracción descritos en el Capítulo 3, la Tabla 6. 1 recoge los valores de tensión a cizalla máxima soportada por la unión, así como la deformación máxima experimentada y el tipo de fallo producido, para los ensayos llevados a cabo entre aceros sinterizados (Fe-0,6C) aplicando A4 y AB72 como material de relleno.

Tabla 6. 1. Propiedades mecánicas de la unión soldada tras los ensayos de cizalla por tracción.

MATERIAL DE RELLENO	τ max (MPa)	ϵ max (%)	TIPO DE FALLO
A4	90±9	20±7	Fallo del sustrato
AB72	68±9	12±4	Fallo cohesivo

En el caso de las probetas soldadas con A4, la rotura se produjo por uno de los sustratos (ver Figura 6. 12), y en la zona de unión sólo se observó pandeo por el momento flector inducido, pero no se detectaron indicios de fallo cohesivo o adhesivo. Las curvas de tensión-deformación registradas revelan que el conjunto soldado con A4 produce una mejora de las propiedades medidas, con respecto a la aleación de uso comercial. Como consecuencia de la ausencia de B en la composición diseñada en esta tesis, la formación de precipitados frágiles y duros, que comprometen la integridad de la unión, no se ve favorecida, como en el caso de material AB72 [13-15]. Además, el valor de resistencia máxima obtenido tras el ensayo con el material diseñado A4 es similar a la resistencia que ofrecen otras aleaciones de aporte disponibles en el mercado para soldar aceros sinterizados en vacío y ensayadas también con uniones a solape [12, 13, 17].

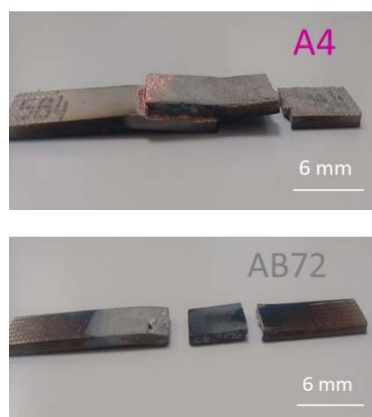


Figura 6. 12. Probetas tras los ensayos de cizalla por tracción.

Por otro lado, mediante microscopía electrónica de barrido se analizaron los micromecanismos de fractura del sustrato roto tras el ensayo de cizalla, así como la sección longitudinal de la probeta en torno a la unión. La superficie de fractura del sustrato revela un fallo del material por micromecanismos de fractura dúctil, debido a la presencia de microvacíos en la superficie, como muestra la Figura 6. 13.

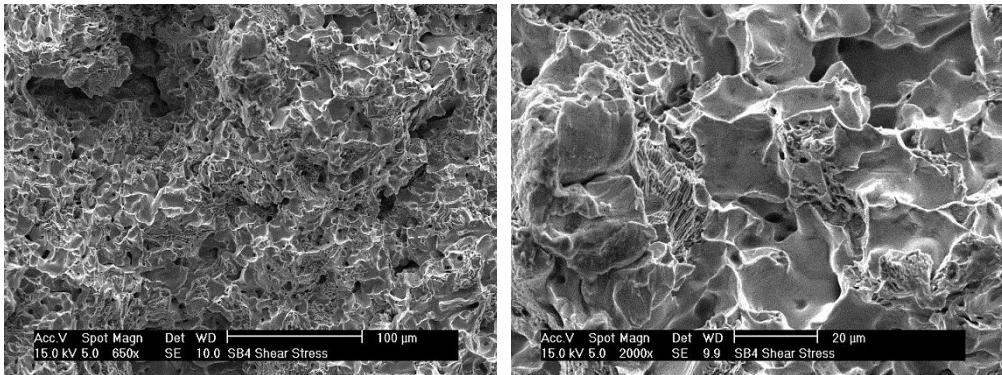


Figura 6. 13. Superficie de fractura del sustrato (izquierda) y detalle (derecha).

Al inspeccionar el cordón de soldadura tras realizar los ensayos (ver Figura 6. 14), se observó que éste se encuentra completamente intacto, puesto que no se detectaron grietas, formación de microcavidades o deformación plástica localizada. Sin embargo, en la Figura 6. 15 se puede apreciar la formación de grietas en el sustrato de acero, en las inmediaciones de la unión. De acuerdo con [18], las grietas se localizan en las zonas con mayor concentración de poros y, concretamente, la nucleación se produce en los poros menos redondeados y en dirección perpendicular a la carga.

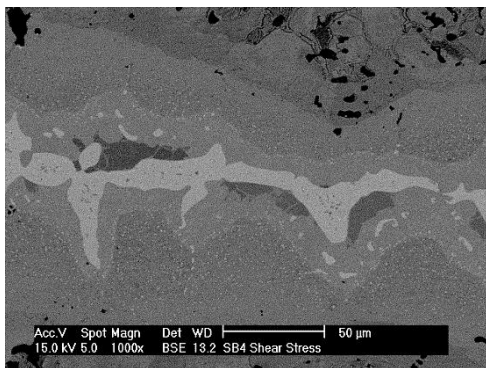


Figura 6. 14. Cordón de soldadura tras el ensayo de cizalla, con A4 como material de relleno.

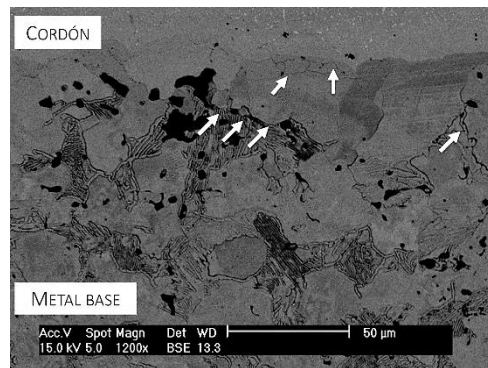


Figura 6. 15. Grietas en el sustrato de acero, en las proximidades de la unión.

6.3. CONCLUSIONES PARCIALES

Tras realizar los ensayos de *sinter-brazing* entre probetas de acero, aplicando la aleación de aporte A4 diseñada en esta tesis, se puede destacar las siguientes ideas:

a) Análisis por microscopía de los cordones de soldadura

- La producción de componentes de acero por sinterización y soldadura simultánea se ha realizado con éxito, usando la aleación de aporte diseñada.
- Ha sido posible comprobar la versatilidad de esta aleación para producir uniones entre aceros sinterizados con composiciones variadas y entre materiales disimilares (acero sinterizado y acero forjado), obteniendo en ambos casos la soldadura completa de las superficies objeto de unión.
- La inspección del cordón de soldadura muestra una morfología simétrica y poco compleja, sin presencia de precipitados frágiles y duros.
- La distancia de infiltración en la porosidad es igual para sustrato superior e inferior, con un valor de 500 μm , similar a la penetración con otros materiales de relleno comerciales. En cuanto a la erosión del metal base por presencia de un líquido, se ha conseguido reducir este fenómeno en un 50 %, lo cual contribuye a la estabilidad dimensional del sólido. Cuando el sustrato contiene elementos formadores de fases líquidas transitorias durante la sinterización del acero, se sigue manteniendo la estabilidad dimensional.

b) Propiedades mecánicas del sistema soldado

- Las medidas de microdureza a través del cordón de soldadura muestran un perfil homogéneo, con valores de 400 HV0,1 típicos de fases dúctiles que previenen la formación y crecimiento de grietas. El mayor valor obtenido, 900 HV0,1, corresponde a una fase rica en silicio.
- Los ensayos de cizalla por tracción muestran fallo del sustrato y no de la unión. El análisis microscópico de la unión tras el experimento arroja ausencia de grietas o localización de deformación plástica a lo largo del todo el cordón de soldadura. Las grietas detectadas se encuentran en el sustrato de acero, cerca de los bordes de la unión. Las grietas nuclean en zonas con mayor porosidad, a partir de poros grandes, afilados y que se sitúan en dirección perpendicular a la carga.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hoeganaes, *Ancorbraze 72 0715-ANCORBRAZE 72-DASP-2 datasheet*. 2015.
2. Eustathopoulos, N., Hodaj, F., Kozlova, O., *The wetting process in brazing*, in *Advances in Brazing*, D. Sekulic, Editor. 2013, Woodhead Publishing University of Kentucky, USA.
3. Barr, M.K., Podbesek, T. F., Cowan, G. L. *Sinter Brazing PM components using sinter braze paste methods*. in *POWDERMET2015*. 2015. San Diego, California.
4. Danninger, H., Garmendia Gutierrez, J. M., Ratzi, R., Seyrkammer, J., *Reactive sinter brazing of ferrous PM parts using iron-carbon fillers*. Powder Metallurgy Progress, 2010. **10**: p. 121-132.
5. Galán-Salazar, A., Campos, M., Torralba, J. M., Kjellén, L., Mårs, O., *The base material: a key factor in sinter-brazing*. Metal Powder Report, 2017. **72**(5): p. 349-354.
6. Sokolowski, P.K., Murphy, T. F., Lindsley, B. A., *Considerations in sinter-brazing PM components*. Powder Metallurgy Industry, 2012(1): p. 9-16.
7. Mortensen, A., San Marchi, C., Michaud, V. J., *Capillarity in infiltration processing: a review of principles and their extension to reactive infiltration*, in *High Temperature Capillarity*, N.E.a.N. Sobczak, Editor. 1997: Cracow. p. 249-261.
8. Ikeshoji, T.-T., Suzumura, A., Sasabe, K., Yamazaki, T., *Erosion of Ni substrate by Marangoni convection of molten Ag-Cu-Pd brazing filler metal, high temperature brazing and diffusion welding*. DVS-Berichte, 2004. **231**.
9. Limmaneevichitr, C., Kou, S., *Visualization of Marangoni convection in simulated weld pools containing a surface-active agent*. Welding Journal, 2000. **79**(11): p. 324-330.
10. Limmaneevichitr, C., Kou, S., *Visualization of Marangoni convection in simulated weld pools*. Welding Journal, 2000. **79**(5): p. 126-135.
11. Saiz, E., Tomsia, A. P., *Atomic dynamics and Marangoni films during liquid-metal spreading*. Nature Materials, 2004. **3**: p. 903-909.
12. Firouzbakht, M., *Sinter-brazing of PM components*, in *Master Thesis in Metal Forming and Surface Technology*. 2013, Högskolan Dalarna.
13. Persson, U. *New iron-chromium based brazing filler metal for demanding stainless steel applications*. in *4th International Brazing & Soldering Conference*. 2009. Orlando, FL, USA.
14. Rangaswamy, S., Fortuna, D. *Novel high chromium containing braze filler metals for heat exchangers applications*. in *LÖT Conference: 8th International conference of Brazing, High temperature and diffusion welding*. 2007. Aachen, Germany.
15. Sjödin, P. *Improved performance of brazed plate heat exchangers made of stainless steel type EN 1.4401 (UNS S31600) when using iron based brazed filler*. in *LÖT Conference: International conference in Brazing, high temperature and diffusion welding*. 2004. Aachen, Germany.
16. Strömberg, M., Andersson, O., *Höganäs Handbook for Sintered Components*. Vol. Design and Mechanical Properties. 1989, Höganäs: Höganäs AB.
17. Persson, U. *Iron based brazing filler metals for high temperature brazing*. in *37th International Brazing and Soldering Symposium*. 2010. Atlanta, Georgia, USA: American Welding Society.

18. Bernardo, E., Galán-Salazar, A., Campos, M., Torralba, J. M., *A new approach to understand the contribution of the microstructure in the fracture behavior of sintered steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 2016. **52**(2): p. 1-7.

Conclusiones

CONCLUSIONES

De acuerdo con el objetivo principal de esta tesis, el cual consiste en desarrollar nuevos sistemas de aleación multiuso compatibles con los procesos de sinterización industrial, que formen una fase líquida durante la sinterización de aceros, se puede afirmar que se ha cumplido con éxito dicho objetivo.

Los sistemas de aleación desarrollados, por un lado, constituyen una aleación maestra eficaz para el desarrollo industrial de aceros de baja aleación, con propiedades mecánicas y comportamiento dimensional muy competitivos en relación a calidades de polvo de alta gama existentes en el mercado. Además, también se ha demostrado la eficacia de las aleaciones desarrolladas como material de aporte en procesos de *sinter-brazing*, cumpliendo las restricciones impuestas para que sea competitivo en la industria sinterizadora.

Las ideas principales que remarcar sobre el diseño de la composición química, el estudio de las propiedades de la fase líquida formada y la incorporación de la aleación en aceros sinterizados se recogen a continuación:

1. Diseño de fases líquidas base Cu

- Mediante simulaciones termodinámicas con el *software* ThermoCalc® a partir del sistema Cu-Fe modificado con otros elementos de aleación como Ni, Si y Mn, se han obtenido composiciones con las características térmicas adecuadas: temperatura de *liquidus* inferior a 1120 °C y rangos de solidificación estrechos que permiten un mejor control del líquido formado.
- El *software* ThermoCalc® también ha hecho posible estimar el carácter disolutivo del líquido en hierro, característica altamente relevante en el diseño de formadores de fase líquida, ya que determina las capacidades de mojado e infiltración. De acuerdo con esta propiedad, se han identificado dos grupos: líquidos no disolutivos (2 % en peso de Fe), que mojarán e infiltrarán rápidamente dando lugar a aceros sinterizados con microestructuras homogéneas; y líquidos disolutivos (15 % en peso de Fe) que controlan la distancia de penetración en la red de poros cuando se realiza una soldadura.
- El análisis de la cinética del sistema líquido-sólido con el *software* DICTRA® de difusión de elementos de aleación también ha aportado valiosa información sobre el carácter disolutivo del líquido, así como sobre la cinética de reacción entre ambas fases.

II. Características de las fases líquidas diseñadas

- Los ensayos de mojado muestran la excelente mojabilidad de las aleaciones diseñadas, las cuales presentan un ángulo de contacto menor a 20° y un tiempo de esparcimiento inferior a 30 s. La capacidad de mojado del líquido sobre el sustrato base Fe se ve favorecida en presencia de agentes reductores, tales como el H₂ presente en la atmósfera de sinterización, C de los sustratos de acero y elementos de elevada afinidad por el oxígeno (Si y Mn), que asisten la reducción de óxidos superficiales por reacción metalotérmica.
- El análisis por microscopía de la intercara gota-sustrato revela una intercara plana para el grupo de aleaciones no disolutivas, y la presencia de un cráter en el caso de aleaciones con poder disolutivo. La formación del cráter por efecto Marangoni ha contribuido aumentando la superficie de contacto entre ambas fases y no ha dificultado el mojado y el esparcimiento del líquido sobre el sólido. Esta combinación de propiedades resulta muy atractiva a la hora de diseñar fases líquidas con múltiples aplicaciones.
- Los ensayos de infiltración en la red de poros del acero muestran la formación de la gota seguida de la penetración instantánea de líquido en el caso de las aleaciones no disolutivas, mientras que la presencia de procesos disolutivos frena y retrasa la infiltración ya que el líquido es capaz de cerrar la porosidad superficial del sólido.
- La incorporación de los formadores de fase líquida diseñados en esta investigación en aceros sinterizados inducen valores de variación dimensional similares o inferiores a otros aceros empleados en la industria con fases líquidas como Cu y aleaciones maestras, o aceros soldados.
- De acuerdo a las propiedades de la fase líquida, se pueden clasificar las aleaciones diseñadas atendiendo a la aplicación final: aleaciones no disolutivas, con excelente capacidad de mojado e infiltración para ser incorporadas como aleaciones maestras en la sinterización de aceros (A2 y A3); y aleaciones con mayor carácter disolutivo, excelente mojabilidad e infiltración controlada con doble aplicación, tanto como aleación maestra como aleación de aporte (A4).

III. Incorporación de aleaciones maestras en aceros sinterizados

- El grado de homogeneidad de las microestructuras sinterizadas con fase líquida depende del carácter disolutivo del líquido formado. Las aleaciones maestras A2 y

7. CONCLUSIONES

A3 no disolutivas dan lugar a microestructuras homogéneas ferrítico-perlítica, mientras que la aleación A4 con carácter disolutivo propicia microestructuras heterogéneas compuestas por ferrita, perlita y líquido residual alrededor de la porosidad secundaria. Además, el uso de polvo base Fe prealeado con Cr aumenta la templabilidad del acero, dando lugar a microestructuras de perlita fina en el caso de A2 y A3, y de perlita fina con líquido residual cuando se emplea A4.

- La homogeneidad de la microestructura incrementa las propiedades mecánicas del material. Los aceros que contienen A2 y A3 muestran mayores valores de resistencia a tracción y dureza, lo cual supone una disminución en la deformación experimentada, en comparación con A4. Por otro lado, el uso de polvo de Fe prealeado con Cr mejora el comportamiento mejora por la formación de perlita fina.
- Frente a composiciones comerciales y de referencia en la literatura, los aceros diseñados revelan una mejora en la ductilidad y valores de dureza y resistencia comparables a los anteriores, dejando entrever la competitividad de las aleaciones maestras propuestas.
- Las superficies de fractura muestran un comportamiento dúctil, asociado a grandes deformaciones de la misma y extensa presencia de microvacíos. Dicho comportamiento se debe a la fractura de ferrita y perlita. Además, se detectan algunos planos de clivaje transgranular, en zonas próximas a los poros secundarios, asociados a la fractura frágil de la perlita por las láminas de cementita.

IV. Soldadura de aceros en N_2-H_2 por sinter-brazing

- La aleación A4 muestra una excelente capacidad de soldadura, al obtener uniones completas entre aceros sinterizados y aceros disimilares, aplicando la técnica de sinter-brazing. La inspección por microscopía de la unión formada revela una morfología del cordón simétrica y poco compleja, en ausencia de precipitados frágiles dentro del cordón o martensita en la intercara con el sustrato.
- La distancia de infiltración y la cantidad de material base erosionando como consecuencia de la presencia de un líquido durante la sinterización se han podido controlar con éxito, gracias al carácter disolutivo de la aleación de aporte diseñada. La distancia de penetración del líquido en la red de poros en ambos sustratos es similar a la de materiales de relleno que se emplean comercialmente y la erosión ha sido reducida con éxito en un 50 %.

7. CONCLUSIONES

- El perfil de microdureza es homogéneo y con valores correspondientes a fases dúctiles, características que previenen la nucleación y propagación de grietas. Además, los ensayos de cizalla por tracción revelan una buena integridad de la unión, consecuencia de la ausencia de fases frágiles en el cordón de soldadura, ya que la rotura se produjo por los sustratos de acero. Además, durante el análisis microscópico de la unión no se detectaron grietas, bandas de deslizamiento ni deformación plástica localizada.

En definitiva, se demuestra que es posible desarrollar nuevas aleaciones multifunción, capaces de poder ser utilizadas como sistema de aleación para modificar aceros y obtener las propiedades deseadas, así como aleación de aporte para soldar aceros aplicando la técnica de *sinter-brazing*. Por lo tanto, el objetivo propuesto en esta tesis doctoral ha sido alcanzado.

8

Líneas Futuras

LÍNEAS FUTURAS

A la vista de los resultados y conclusiones de esta investigación, se proponen las siguientes líneas de trabajo, con el fin de seguir avanzando el estudio en este campo y optimizar los materiales diseñados:

- **Estudiar la sensibilidad del proceso de sinterización al variar la composición química del formador de fase líquida.** El ajuste de la composición de la aleación según unos requisitos y aplicaciones determinados resulta de gran interés en la industria, ya que se puede adaptar un material ya existente a los requerimientos del fabricante. Por lo tanto, es conveniente analizar si pequeñas modificaciones de la composición química afectarán significativamente al proceso de sinterización posterior y, por lo tanto, al componente final.
- **Estudiar la sinterabilidad de distintos grados comerciales de Fe al introducir las aleaciones maestras diseñadas.** En esta investigación se han empleado sólo dos grados de Fe comerciales, pero resulta interesante evaluar si con otras composiciones base Fe se obtienen resultados positivos, aumentando el rango de aplicación en la industria.
- **Optimizar el proceso de soldadura por *sinter-brazing* con la aleación de aporte propuesta en esta tesis doctoral.** La capacidad de soldadura del sistema viene determinada por un gran número de variables que sería de gran interés introducir en la continuación de esta investigación, como son: cantidad de pasta de material de relleno empleada, efecto de la composición del ligante orgánico en la soldabilidad de la pasta o incorporación de un fundente al material de relleno.
- **Realizar soldaduras modificando las características de los sustratos de acero.** Tras haber logrado con éxito soldar distintos aceros comúnmente usados en la industria aplicando la técnica de *sinter-brazing* con el material de relleno diseñado, se propone soldar piezas con geometrías realmente empleadas a nivel comercial, sustratos de menor densidad ($6,8 \text{ g/cm}^3$) y aceros inoxidables en vacío.

Anexo

Caracterización de las aleaciones diseñadas

A1.1 Cálculos Termodinámicos para el Diseño de Composiciones.....139

A1.2 Caracterización de las Aleaciones Atomizadas.....141

En este anexo se encuentra la caracterización completa de las aleaciones diseñadas, desde el diseño termodinámico de las composiciones propuestas, a la caracterización del polvo atomizado.

A1.1 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS PARA EL DISEÑO DE COMPOSICIONES

La herramienta ThermoCalc® para el cálculo y simulación de diagramas de fase consta de diferentes bases de datos, en función de los elementos de aleación incluidos en el sistema. En el caso de sistemas de más de tres elementos, la selección de la base de datos termodinámica se hace compleja, puesto que la mayor parte de bases de datos del *software* contienen información de sistemas binarios y ternarios. Por lo tanto, la simulación de diagramas de fase de sistemas más complicados no resulta tan fiable, por lo que se recomienda realizar el cálculo con las distintas bases que contengan los elementos del sistema, y realizar una posterior comprobación con análisis térmico para verificar la exactitud del diagrama de fases seleccionado.

En el presente anexo se recogen las bases de datos seleccionadas para hallar el diagrama de fases de las aleaciones diseñadas, junto con el análisis térmico que permite verificar la veracidad del diagrama. Para todas las aleaciones propuestas en esta investigación (A1, A2, A3 y A4) se ha empleado la base SSOL5, puesto que es la base universal para soluciones sólidas. Además, por otro lado, se han realizado las simulaciones con la base TCFE7 que, aunque está especialmente diseñada para compuestos base Fe, contiene información para realizar cálculos con mayor contenido de otros aleantes. La Figura A1. 1 recoge los diagramas de fases obtenidos con ambas bases de datos para los cuatro sistemas de aleación propuestos. A la vista de los resultados, finalmente, y para las cuatro aleaciones, se ha tomado como válido el diagrama calculado con la base de datos SSOL, ya que las temperaturas de cambios de fase se asemejan más a que muestra el análisis térmico, y la información que arroja el programa de las distintas zonas del diagrama es más completa.

ANEXO. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES DISEÑADAS

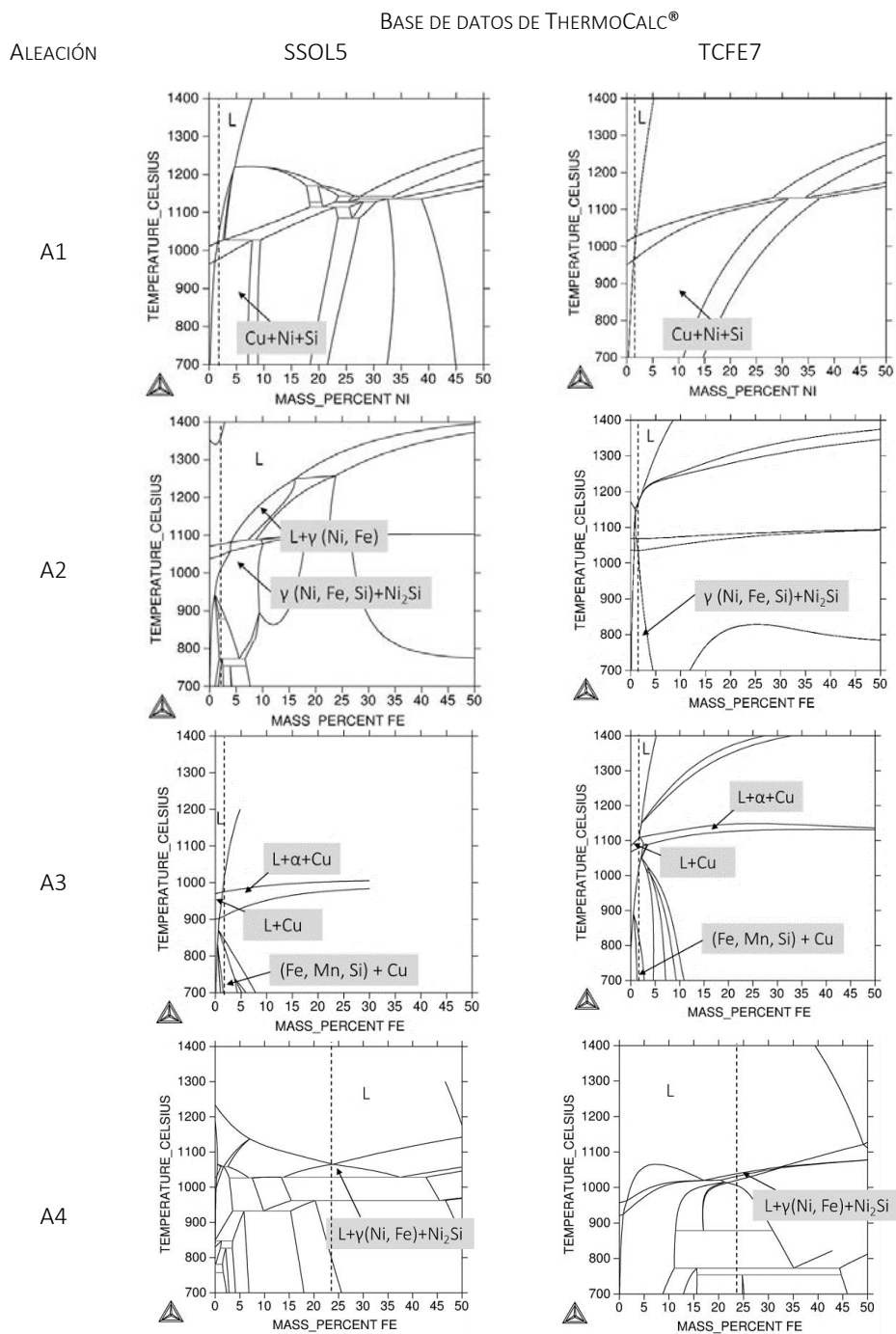


Figura A1. 1. Diagrama de fases con las bases de datos SSOL y TCFE7 para los sistemas propuestos.

Adicionalmente, en el caso del sistema A4, debido al contenido en peso similar de cada uno de los cuatro elementos que lo componen (24Fe-31Cu-32Ni-12Si), se hicieron simulaciones con otras bases de datos (TCAL4 y TCCU2) que incluyen información de combinaciones de estos elementos, para comprobar si alguna se acercaba más a la realidad. En la Figura A1. 2 se muestran los diagramas resultantes con cada base de datos. Sin embargo, ninguno de los dos se considera como válido, principalmente porque la temperatura de formación de líquido se encuentra por encima de 1200 °C en ambos casos, lo cual no concuerda con los datos recogidos experimentalmente con análisis térmico.

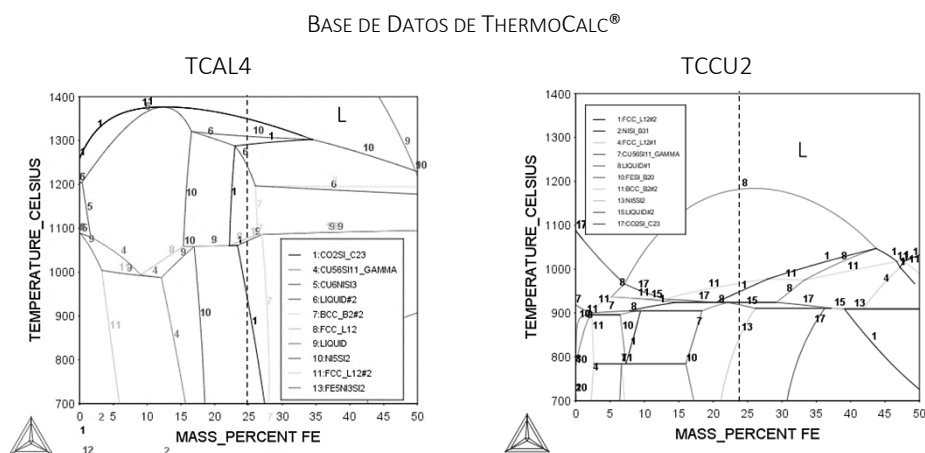


Figura A1. 2. Diagramas de fases del sistema A4 según las bases de datos TCAL4 y TCCU2.

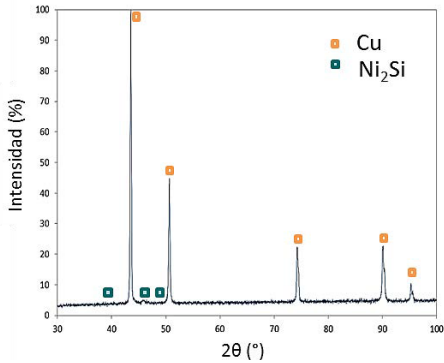
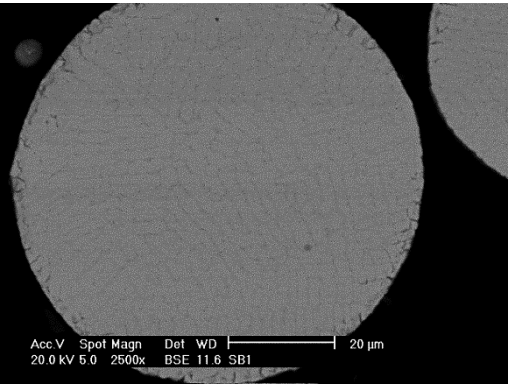
A1.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES ÁTOMIZADAS

Esta sección recoge la caracterización tras la atomización de los polvos de las nuevas aleaciones formadoras de fase líquida. En las siguientes páginas se incluyen los siguientes resultados, para cada sistema de aleación diseñado:

- Diagrama de fases teórico simulado por ThermoCalc®
- Fases presentes en la aleación
- Análisis químico de contenido en oxígeno y carbono en la aleación
- Rayos X. Se han marcado las posibles fases presentes en el polvo, de acuerdo con la base de datos incluida en el programa X'Pert High Score®.
- Microscopía electrónica de barrido
- Características térmicas
- Distribución del tamaño de partícula

ANEXO. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES DISEÑADAS

A1: Cu-3,2Ni-2,8 Si



ANÁLISIS TÉRMICO

T_{LÍQUIDUS} (°C) ΔT (°C)

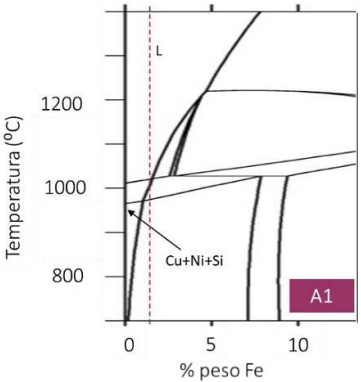
1025 50

TAMAÑO DE PARTÍCULA (µm)

d(0,1)= 14

d(0,5)= 35

d(0,9)= 139



ANÁLISIS POR EDS

ELEMENTO % EN PESO

Cu 93,4

Ni 3,1

Si 3,5

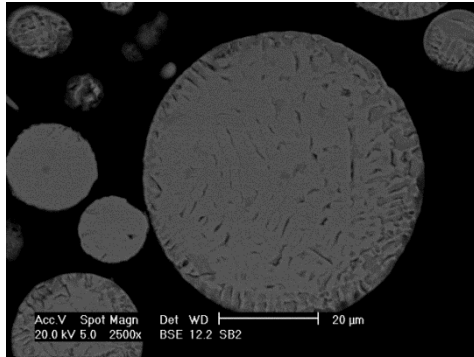
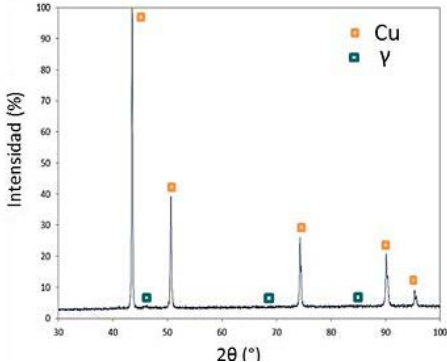
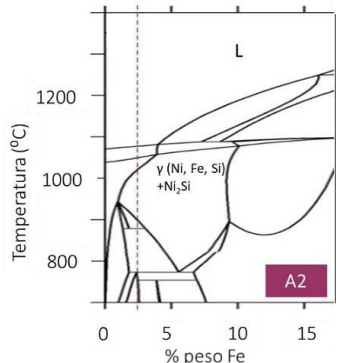
ANÁLISIS QUÍMICO

O (%) C (%)

0,04 0,002

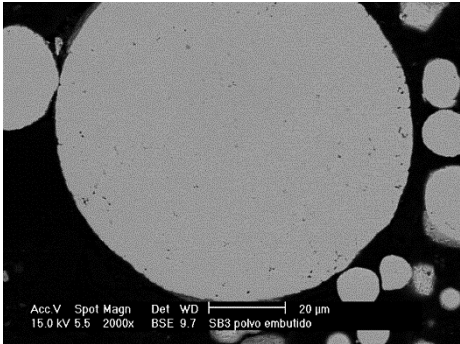
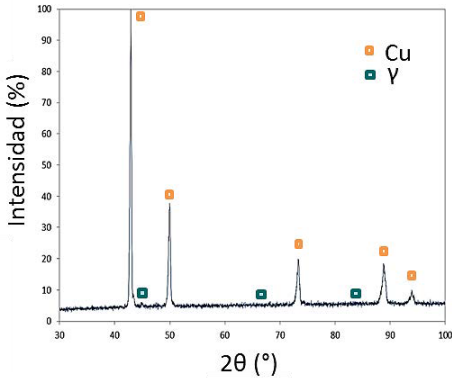
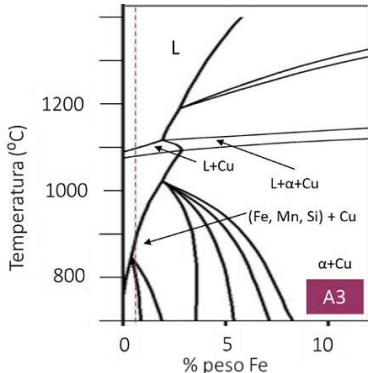
ANEXO. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES DISEÑADAS

A2: CU-2Fe-5Ni-1,7Si

			ANÁLISIS TÉRMICO	
	T _{LÍQUIDUS} (°C)		ΔT (°C)	
	1075		30	
	TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)			
			d(0,1)= 12	
			d(0,5)= 29	
			d(0,9)= 63	
	ANÁLISIS POR EDS			
	ELEMENTO		% EN PESO	
Cu		89,8		
Fe		2,2		
Ni		5,4		
Si		2,6		
		ANÁLISIS QUÍMICO		
O (%)		C (%)		
0,048		0,002		

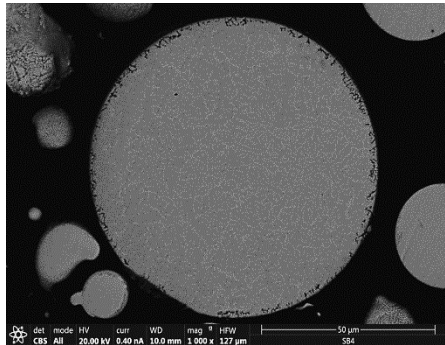
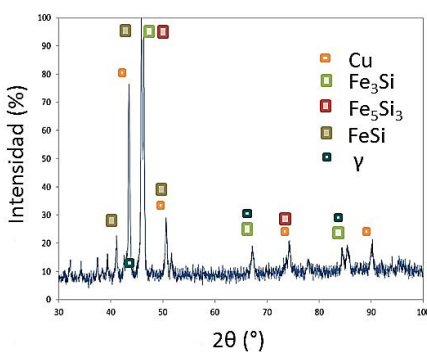
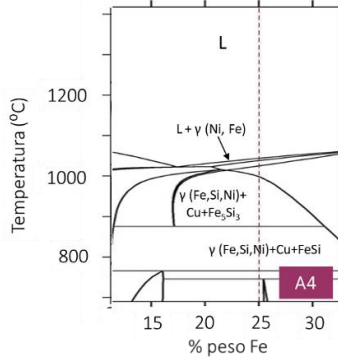
ANEXO. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES DISEÑADAS

A3: CU-2FE-0,8SI-9,8MN

			ANÁLISIS TÉRMICO	
			T _{LÍQUIDUS} (°C)	ΔT (°C)
			1100	15
			TAMAÑO DE PARTÍCULA (µm)	
			d(0,1)= 14 d(0,5)= 37 d(0,9)= 266	
	ANÁLISIS POR EDS		ANÁLISIS QUÍMICO	
	ELEMENTO	% EN PESO	O (%)	C (%)
	Cu	86,8	0,093	0,002
	Fe	2,7		
	Mn	9,2		
Si	1,3			

ANEXO. CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES DISEÑADAS

A4: CU-25FE-12,5SI-32NI

		ANÁLISIS TÉRMICO		
		T LÍQUIDUS (°C)	ΔT (°C)	
		1030	10	
	ANÁLISIS POR EDS	TAMAÑO DE PARTÍCULA (µm)		
		d(0,1)= 11 d(0,5)= 29 d(0,9)= 136		
		ANÁLISIS QUÍMICO		
	ELEMENTO	% EN PESO	O (%)	C (%)
	Cu	32,8	0,059	0,006
	Ni	29,4		
	Si	12,7		
	Fe	25,1		

Contenidos Publicados y Presentados

PUBLICACIONES EN REVISTAS

<i>Título</i>	A new approach to understand the contribution of the microstructure in the fracture behavior of sintered steels
<i>Autores</i>	E. Bernardo, A. Galán-Salazar, M. Campos, J. M. Torralba
<i>Publicación</i>	<i>International Journal of Powder Metallurgy</i> vol. 52: p. 29-35 (2016)

Abstract

Understanding the effect of the microstructure on the fracture behavior in sintered steels has traditionally been done through analysis of the fracture surface (after fatigue mode fracture) and some incipient trials of the analysis of the crack evolution through the microstructure after a tensile or impact test. There is no published work where the problem of understanding which of the phases present in a powder metallurgy steel contribute to the plastic deformation of the whole system, or which phase can avoid crack propagation during a continuous mechanical stress on the material. In this paper, a new approach to the problem is presented, combining three different techniques: 1) an in situ tensile test (inside the scanning electron microscope), where the initiation of the crack and its propagation have been monitored (the crack path can be seen during the test); 2) the digital image correlation technique, that allows identification of which individual micro-constituent contributes to the plastic deformation process during loading of the material, and to measuring this value, and 3) analysis of the fracture surface of the tested samples. The study has been performed on steels using materials with different microstructures (homogeneous and heterogeneous) obtained by various alloying techniques (mixing, prealloying, and a master-alloy approach).

Título	The base material: a key factor in sinter-brazing
Autores	A. Galán-Salazar, M. Campos, J.M. Torralba, L. Kjellén, O. Mårs
Publicación	<i>Metal Powder Report</i> vol. 72 (5): p. 349-354 (2017)
DOI	https://doi.org/10.1016/j.mprp.2016.03.001

Abstract

Brazing can be considered as an attractive method for joining sintered steel components since it can be integrated into the sintering process. The behavior and quality of the joint rely on the braze filler design. Among others, the interaction between the base material and the filler depends on the brazing temperature, wettability, infiltration ability, holding time, and sintering atmosphere. It is very common the use of this joining technique in components base on Fe-Cu-C, in this case the presence of a second liquid phase during sintering can limit the response of braze fillers. In this study, with the aim of analyzing the effect of the base steel composition, a Ni-Cu-based brazing will be used together with different Fe-base substrates for sinter-brazing tests: iron is considered as the reference, Fe-C to assess the carbon addition effect, and finally Fe-C-Cu substrate tries to explain the interaction between the two liquid phases (the molten brazing alloy and the Cu transient liquid phase). Characterization of the final joint is supported with SEM and LOM microscopy, and EDS is used for determining the distribution of the alloying elements. Moreover, liquid phase features such as infiltration capacity and diffusion are evaluated by using image analysis. On the other hand, the study is completed with wetting evaluation of the brazing alloy.

<i>Título</i>	Wettability for understanding the behavior of new filler materials for sinter-brazing
<i>Autores</i>	A. Galán-Salazar, M. Campos, J.M. Torralba, L. Kjellén, O. Mårs
<i>Publicación</i>	<i>Powder Metallurgy</i> vol. 60 (2): p. 97-104 (2017)
<i>DOI</i>	https://doi.org/10.1080/00325899.2017.1287461

Abstract

The success of the sinter-brazing technique depends on the control of the liquid phase of the brazing alloy. Therefore, it is necessary to design the composition of the brazer taking into account its wettability, infiltration capacity, chemical reaction with the base material and development of the final microstructure. The present work pretends to analyse the wettability of a new proposal for sinter-brazing, in order to understand the behaviour of the liquid phase during sintering. For that purpose, the sessile drop technique is used for tracking the variation of the contact angle on different substrates and atmospheres. Fe and FeC are the chosen substrates and the experiments will be carried out under inert (Ar) and reducing (N₂-H₂) conditions. After the wetting test, SEM microscopy allows analysing the cross-section of the drop-substrate interface, so that important phenomena can be observed, such as dissolution of the solid, diffusion of alloying elements and formation of precipitates. Besides, DICTRA® software is used to simulate the kinetics of liquid/solid interaction and the possible dissolution processes. Furthermore, the wetting behaviour of the designed brazing alloy is compared with the wettability of commercial filler materials.

Título Novel multi-use liquid phase promoter for PM components

Autores A. Galán-Salazar, M. Campos, J.M. Torralba

Publicación *American Ceramic Society* (En revisión)

Abstract

Liquid phase sintering is commonly used in PM industry to enhance the densification and the mechanical properties of the material. The successful incorporation of liquid phases requires the control of the alloying element distribution within the microstructure and the control of the dimensional behavior and densification. The aim of this work is to characterize the behavior of a novel multi-use B-free alloy that was designed as liquid phase promoter and as filler material for sintering and brazing steels in N₂-H₂. Thermodynamic calculations assist with the design of the composition with a liquidus temperature lower than the sintering one. The sessile drop technique was used on Fe-base substrates to analyze the wetting, spreading and liquid-solid interaction. Dilatometry trials tackle the dimensional variation occurred during liquid phase sintering, and sinter-brazing experiments between PM steels were developed to evaluate the weldability.

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

Congreso	<i>Sintering 2014</i>
Fecha y Lugar	Agosto 2014, Dresden (Alemania)
Título	In-situ observation of lean steels with different microstructures
Autores	E. Bernardo, A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Póster

Abstract

In the design of new lean steel compositions, the relationship between mechanical behavior of the steel and its microstructure plays a main role. For an improved performance, an adequate microstructural design and a better understanding of the correlation between both features is strictly necessary. Up to now, fractographic investigation has been successfully applied to determine failure mechanisms in low alloyed steels; however, the use of novel computer-assisted tools should be also considered as a valuable mean to improve the performance of these materials. This study explores the possibility of combining in-situ tensile testing with the digital image correlation (DIC) technique for a variety of lean steels presenting different microstructures. Steel compositions are prepared from plain iron and Cr-prealloyed powders admixed with 0.475 wt.% C and 1 wt.% MA. MA refers to Cu-Ni based master alloys designed to promote liquid phase formation upon heating. Sintering is performed under different processing conditions (temperatures and cooling rates), so that different microstructures can be obtained. The selected microstructures comprise from ferritic-pearlitic to mainly bainitic-martensitic ones. During testing of the sintered parts, crack nucleation and propagation paths are determined by in-situ SEM investigation. Local strain at each step of loading is deeply analyzed through the DIC software and strain maps are obtained to better study the role of the microstructure composition, phase distribution and porosity on the behavior of these steels.

Congreso	<i>EuroPM 2014: Congress & Exhibition</i>
Fecha y Lugar	Salzburgo (Austria)
Título	In-situ experimental study: a means of improving lean steel performace
Autores	E. Bernardo, A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Oral

Abstract

The mechanical behavior of sintered steels is significantly conditioned by microstructure and porosity related features. Within the lean steel scope, where it is aimed to assure or even increase the performance of the steel with low alloying levels, controlling the microstructure-properties relationship is a key for improvement. In this work, it is proposed the use of in-situ SEM tensile testing in combination with the digital image correlation (DIC) technique as a valuable approach to microscopically study damage mechanisms (initiation, propagation and fracture) and evolution of deformation distribution in lean steels. The proposed compositions are based on plain iron and Cr-prealloyed steel powders admixed with carbon and newly designed Cu-Ni-Si master alloy powders (1 wt.%) which give rise to liquid phase formation during sintering. A variety of sintered and sinter-hardened microstructures (from ferritic-pearlitic to bainitic-martensitic) are subjected to the tensile test inside the SEM to continuously monitor microstructural changes, crack nucleation and propagation paths. The obtained images are correlated through the DIC software to obtain local strain maps. The results provide some insight into the effect of microstructure composition, phase distribution and pores morphology on the deformation and fracture behavior of these steels.

Congreso	POWDERMET2015
Fecha y Lugar	Mayo 2015, California (Estados Unidos)
Título	A new approach to understand the contribution on the microstructure in the fracture behavior of sintered steels
Autores	E. Bernardo, A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Oral

Abstract

Understanding the effect of the microstructure on the fracture behavior in sintered steels has been traditionally afforded through the analysis of the fracture surface (after fatigue mode fracture) and some incipient trials of the analysis of the crack evolution through the microstructure after a tensile or impact test. But there is no published works where the problem of understanding which of the present phases in a PM steel contribute to the plastic deformation of the whole system, or which phase can avoid the crack propagation during a continuous mechanical solicitation on the material. In these paper a new approach to the problem is presented, combining three different techniques: 1) in situ tensile test (inside the scanning electron microscope), where the initiation of the crack and its propagation have been monitored (the crack path can be seen during the test); 2) the digital image correlation (DIC) technique, that allows to identify which individual micro-constituent is contributing in the plastic deformation process during the load in the material, and to measure this value, and 3) analysis of the fracture surface of the tested samples. The study has been performed on steels using different materials with different microstructures (homogeneous and heterogeneous) obtained by different alloying techniques (mixing, prealloying, master alloy approach).

Congreso	<i>V Congreso Nacional de Pulvimetalurgia</i>
Fecha y Lugar	Julio 2015, Girona (España)
Título	La composición del sustrato: un parámetro clave en sinter-brazing
Autores	A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Póster

Abstract

Un diseño adecuado de la técnica de sinter-brazing permitiría obtener ventajas competitivas teniendo en cuenta que no aumentaría el número de etapas en la ruta de procesado y se podrían conseguir uniones con excelentes propiedades mecánicas y baja distorsión dimensional. Esta técnica de unión es de uso frecuente para componentes de composición Fe-Cu-C donde la presencia de una segunda fase líquida puede afectar la efectividad de la soldadura. El éxito de esta técnica radica en el diseño de la aleación para brazing, ya que su composición determina la mojabilidad, la capacidad de infiltración, la interacción química con el sustrato y el desarrollo de la microestructura durante la solidificación. En este estudio se propone evaluar la soldabilidad de aceros sinterizados de distinta composición con una misma aleación de brazing base Ni-Cu. Para ello, se tomará como referencia el comportamiento del par de soldadura sustrato de hierro sinterizado –brazing Ni-Cu, y se comparará el resultado cuando se sustituye el sustrato por Fe-C (para analizar el efecto del carbono) o por un sustrato Fe-C-Cu (para estudiar la interacción entre dos fases líquidas). La caracterización se realiza mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, estudiando la evolución de la composición con EDS. Además, la distancia de infiltración del líquido en el sustrato se obtiene con técnicas de análisis de imagen (software Image J).

Congreso	<i>EuroPM 2015: Congress & Exhibition</i>
Fecha y Lugar	Octubre 2015, Reims (Francia)
Título	Wetting behavior and sinter-brazing
Autores	A. Galán-Salazar, E. Bernardo, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Oral

Abstract

If designing a brazing alloy for sinter-brazing, it requires a previous understanding of the wetting behavior of the brazing alloy on full density substrates, in order to have an idea of the liquid brazer behavior during sinter-brazing. An experimental brazing alloy, labeled as EB, has been chosen for this study for evaluating its wetting behavior on different substrates: Fe, Fe-C and stainless steel 316. The sessile drop technique is used for tracking the variation of the contact angle when heating the drop-substrate system until sintering temperature. After the wetting test, SEM microscopy is used for analyzing the cross-section of the drop-substrate interface, which allows observing important phenomena occurring at it, such as dissolution of the substrate, diffusion of elements from the drop to the base material and vice versa, and formation of precipitates. Besides, the wetting ability of the studied brazing alloy will be compared to the one related to a brazing alloy prototype.

Congreso	<i>EuroPM 2015: Congress & Exhibition</i>
Fecha y Lugar	Octubre 2015, Reims (Francia)
Título	The base material: a key factor in sinter-brazing
Autores	A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Póster

Abstract

Brazing can be considered as an attractive method for joining sintered steel components since it can be integrated into the sintering process. The behavior and quality of the joint rely on braze filler design. Among others, the interaction between the base material and the filler depends on brazing temperature, wettability, infiltration ability, holding time, and sintering atmosphere. It is very common the use of this joining technique in components base on Fe-Cu-C, in this case the presence of a second liquid phase during sintering can limit the response of braze fillers. In this study, with the aim of analyzing the effect of base steel composition, a Ni-Cu-based brazing will be used together with different Fe-based substrates for sinter-brazing tests: an iron base material (as reference), an Fe-C to assess the carbon addition effect, while Fe-C-Cu will try to explain the interaction between the two liquid phases. Characterization is supported with the use of LOM and SEM microscopy to observe the morphology of the final joint, as well as for characterizing its composition by EDS. On the other hand, infiltration distance of the liquid braze into the substrate is obtained with the help of an image analysis software (Image J).

Congreso	AMPT 2015
Fecha y Lugar	Diciembre 2015, Leganés (España)
Título	Wetting for understanding sinter-brazing of a new designed brazing alloy
Autores	A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Oral

Abstract

The success of the sinter-brazing technique depends on the liquid phase control that the brazing alloy forms. Therefore, it is necessary to design the composition of the brazing alloy taking into account its wetting behavior, infiltration capacity, chemical reaction with the base material and development of the final microstructure. The present work pretends to analyze the wetting ability of a new proposal for sinter-brazing, in order to understand the behavior of the liquid phase during sintering. For that purpose, the sessile drop technique is used for tracking the variation of the contact angle on different substrates and atmospheres. Fe, Fe-C and stainless steel 316 are the chosen substrates and the experiments will be carried out under inert (Ar) and reducing (N₂-H₂) conditions. After the wetting test, SEM microscopy allows to analyze the cross-section of the drop-substrate interface, so that important phenomena can be observed, such as dissolution of the substrate, diffusion of elements and formation of precipitates. Furthermore, the wetting behavior of the proposed brazing alloy can be compared to the one regarding different commercial prototypes.

Congreso	<i>XIV Congreso Nacional de Materiales</i>
Fecha y Lugar	Junio 2016, Guijón (España)
Título	Diseño de nuevas aleaciones para sinter-brazing: cinética de la fase líquida
Autores	A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Oral

Abstract

El éxito de la técnica del sinter-brazing está influenciado por las características de la fase líquida que forma la aleación para soldar. A la hora de diseñar la composición de dicha aleación, es necesario tener en cuenta la capacidad de mojado e infiltración de la fase líquida formada, así como la interacción química del líquido con los sustratos. Además, el desarrollo de la microestructura de la unión soldada también se verá afectada por el comportamiento de la fase líquida. Tras establecer la composición de nuevas aleaciones para brazing, teniendo en cuenta las predicciones termodinámicas de ThermoCalc®, en este trabajo se pretende analizar la cinética de disolución de nuevas aleaciones diseñadas para sinter-brazing. Para ello, DICTRA ® permite simular el carácter disolutivo de la fase líquida, así como la difusión de elementos de aleación, a lo largo del tiempo y para una temperatura dada. Por otro lado, la dinámica del comportamiento del líquido también se puede analizar a través de la mojabilidad de dichas aleaciones. Para ello, se utiliza la técnica de la gota sésil, en la que el formador de gota (aleación para soldar) se ensaya sobre distintos sustratos base Fe, en dos atmósferas de sinterización: Ar y N₂-H₂. Mediante el uso del software apropiado, se registra el proceso de formación de la gota para calcular posteriormente la evolución del ángulo de contacto. Además, la intercara del sistema sustrato-gota se analiza mediante microscopía LOM y SEM, de tal forma que se puedan analizar los distintos fenómenos que ocurren, como pueden ser la disolución del sustrato, difusión de elementos de aleación y formación de precipitados.

Congreso	<i>WorldPM 2016: Congress & Exhibition</i>
Fecha y Lugar	Octubre 2016, Hamburgo (Alemania)
Título	New Designed Alloys Suitable for Sinter-Brazing for Low alloyed PM steels
Autores	A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Póster

Abstract

The features of the liquid phase at high temperature, as wetting angle and infiltration ability, determine the success of liquid-promoters alloys. In the field of sinter-brazing, wettability, infiltration, diffusion of alloying elements, microstructure of the brazed joint, modification of the substrate and local hardenability, are relevant for a good use of this joining method. The present work is focused on the wetting behavior of new designed alloys suitable for brazing of PM steels. By studying the wetting capacity of the liquid phase on a fully dense substrate, it is possible to understand the behavior of the filler material during sinter-brazing. The wetting angle evolution is monitored by using the sessile drop technique, on different Fe-base substrates and sintering atmospheres. SEM and LOM microscopy are used to analyze dissolution, diffusion and precipitation phenomena at the interface. Moreover, the study is completed with kinetics simulation of the liquid phase with DICTRA[®].

Congreso	<i>VI Congreso Nacional y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia</i>
Fecha y Lugar	Junio 2017, Ciudad Real (España)
Título	Nuevas aleaciones formadoras de fase líquida para componentes sinterizados
Autores	A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Oral

Abstract

La sinterización en fase líquida es comunmente usada en la industria pulvimetalúrgica para mejorar las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, el éxito de incorporar un formador de fase líquida requiere el control de la distribución de los elementos de aleación en la microestructura, así como de la variación dimensional y la densificación. El objetivo de este estudio es analizar el comportamiento de una aleación formadora de fase líquida para aceros sinterizados, que ha sido diseñada mediante cálculos termodinámicos y cinéticos para que tenga una temperatura de líquidus menor a la temperatura de sinterización. Para ello, se emplea la técnica de la gota sésil sobre sustratos densos base Fe y bajo distintas atmósferas de sinterización, con el fin de evaluar la capacidad de mojado y tiempo de esparcimiento de dicho líquido. Además, la sección transversal del conjunto gota-sustrato se examina mediante SEM para conocer los distintos procesos disolutivos que puede ocurrir en la intercara: difusión de elementos de aleación, precipitación de nuevas fases y disolución del sustrato. El estudio se completa con ensayos de dilatometría con el fin de conocer la variación dimensional que induce el líquido durante la sinterización del acero. Para ello, se compactan probetas de dilatometría base Fe que contienen el formador de fase líquida en mezcla. Por último, se realizan ensayos de brazing para conocer la capacidad de dicho líquido como posible aleación para soldar aceros sinterizados.

Congreso	<i>Sintering 2017</i>
Fecha y Lugar	Abril 2017, San Diego, CA (Estados Unidos)
Título	Novel multi-use liquid phase for PM components
Autores	A. Galán-Salazar, M. Campos, J.M. Torralba, L. Kjellén, O. Mårs
Participación	Oral

Abstract

Liquid phase sintering (LPS) is commonly used in powder metallurgy industry to enhance the performance and to tailor multi-phase microstructures. Nowadays, one of the main targets for LPS is to improve dimensional precision. This work tries to assess the liquid phase features that a multi-use liquid phase former should fulfill for sintering low-alloyed steels or for accomplishing sinter-brazing between PM steel components. The composition of the liquid phase promoter was designed according to thermodynamic and kinetic calculations in order to control solubility ratio (solid interface motion is in the $\mu\text{m/s}$ range) and chemical activity. In this study, the spreading rate of the new composition was monitored by sessile drop experiments considering green (porous) and wrought (fully dense) substrates. After the test, in order to understand dissolution phenomena, new phases formation or penetration distance into the solid, the cross-section of the samples was examined. On the other hand, dimensional variation associated with the presence of a liquid phase in PM steels has been tackled during dilatometry trials. In the end, the ability to form a joint has been investigated as a possible filler material during sinter-brazing experiments with sintered steels.

Congreso	<i>Sintering 2017</i>
Fecha y Lugar	Abril 2017, San Diego, CA (Estados Unidos)
Título	Enhancing properties through liquid phase sintering
Autores	M. Campos, JM. Torralba, A. Galán-Salazar, E. Bernardo, R. de Oro
Participación	Keynote

Abstract

For enhancing the material's properties is possible to introduce a liquid phase former that accelerates densification and may contribute to minimize the porosity and modulate phase transformations. Liquid phase can be tailored to control mass transport phenomena, to adjust the dimensional change and to proceed the sintering in solid state. Different dissolutive capacity of the liquid phases could lead to different dimensional behavior: low dissolutive phenomena could favor a fast and homogenous liquid distribution but a higher risk of swelling is associated. Depending on the composition of liquid phase promoter and the starting green compact features the results might cover a wide range of possibilities. The proposed methodology for low alloyed steels, starts with the theoretical calculations, to identify the alloying systems that provide the liquid metal which fulfill the requirements. Special attention must be given to the solubility among the solid that coexists with the liquid during wetting step. Once the prototypes are defined, based on the sessile drop method and selecting a proper substrate is possible to study the wetting angle, the kinetics of the spreading, and the main parameters to validate the liquid behavior. This study is completed with dilatometries and microstructural analysis to optimize and predict the liquid metal evolution during sintering.

Congreso	<i>XV Congreso Nacional de Materiales y I Congreso Iberoamericano de Materiales</i>
Fecha y Lugar	Julio 2018, Salamanca (España)
Título	Sinter-brazing of PM Steel components and dissimilar steels with a novel filler material
Autores	A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Oral

Abstract

Joining in the presence of a liquid phase allows combining high productivity, joint resistance and production of intricate shapes, being possible to bond dissimilar metals. The lifetime of the weld is strongly influenced by both the filler material composition and the shear strength of the assembly. Therefore, the properties of the promoted liquid phase during the joining process and the interaction between the liquid and the solid will play a key role. In the current work, a B-free brazing alloy based on the Cu-Fe-Ni-Si system is used for accomplishing both PM/PM and dissimilar (PM/wrought) steels joints, through the sinter-brazing technique (see Figure 1). After the welding process, the cross-section of the specimens was metallographically prepared for microscopy inspection, with the aim of analyzing the present phases on the weld and the phenomena associated with the presence of the liquid phase (infiltration into the porosity network and erosion of the parent material). Besides, microhardness was measured across the joint on the different detected phases. On the other hand, single lap joint between PM steels bars was produced for shear tensile testing, since this property is one of the most critical aspects in assemblies. The stress-strain curve was plotted and the cross-section of the welded area was prepared for examination and detection of cracks and local plastic deformation. Eventually, the performance of the designed filler material is compared to commercial filler grades, obtaining a satisfactory result concerning the designed alloy, in which the performance of the welded joint is improved in terms of the bead morphology, behavior of the liquid phase and mechanical properties.

CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS

Congreso	<i>EuroPM 2018: Congress & Exhibition</i>
Fecha y Lugar	Octubre 2018, Bilbao (España)
Título	On the Mechanical Performance of Novel Filler Material for Sinter-Brazing PM Steels Components and Dissimilar steels
Autores	A. Galán-Salazar, M. Campos, JM. Torralba
Participación	Oral

Abstract

Liquid phase bonding is mainly used to combine high productivity, joint strength and geometry flexibility, being possible to expand its range of application to dissimilar metal joints production. Shear strength is one of the most critical aspects of welded joints, since it will strongly determine the lifetime of the assembly. The reliability of the weld itself results from the design of the filler material. Consequently, the properties of the promoted liquid phase and the liquid-solid interaction play a key role in the joining process. In this paper, a B-free filler material based on the Cu-Fe-Ni-Si alloying system is used for accomplishing PM/PM and dissimilar (wrought/sintered) steels sinter-brazed joints, comparing to commercial filler grades. The assembly was tested with tensile shear stress testing, detecting mechanical failure on the base steel. The cross-section of the weld bead was prepared for microscopy inspection of local plastic deformation. The work also tackles the microhardness profile across the different phases detected on the joint.

Congreso	<i>EuroPM 2018: Congress & Exhibition</i>
Fecha y Lugar	Octubre 2018, Bilbao (España)
Título	The master alloy approach: a promising alternative for PM steels
Autores	M. Campos, JM. Torralba, A. Galán-Salazar, E. Bernardo, R. Oro Calderón
Participación	Keynote
